

# **Untersuchungen zu optischen Eigenschaften atmosphärischer Aerosolpartikel**

Vom Fachbereich Material- und Geowissenschaften der  
Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des akademischen Grades des  
Doktor-Ingenieurs

genehmigte Dissertation

von

**Diplom-Ingenieur Annette Worringen, geb. Rausch**  
aus Stuttgart - Bad Cannstatt

Dekan:	Prof. Dr.-Ing. H. Fueß
Referent:	Prof. Dr. S. Weinbruch
Korreferenten:	Prof. Dr. T. Trautmann Prof. Dr. W. F. Müller

Abgabe der Arbeit:	05.Oktober 2004
Mündliche Prüfung:	21. Dezember 2004

Darmstadt 2004

D 17

## Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>EINLEITUNG.....</b>	<b>5</b>
1.1	Aufgabenstellung .....	11
<b>2</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG.....</b>	<b>13</b>
<b>3</b>	<b>THEORIE UND METHODEN.....</b>	<b>17</b>
3.1	Mie-Theorie.....	18
3.1.1	Absorption und Streuung eines Partikels.....	19
3.1.2	Streumatrix / Streugeometrie.....	20
3.1.3	Definitionen optischer Parameter.....	22
3.2	Diskrete-Dipol-Approximations (DDA) Methode.....	24
3.2.1	Target Generierung / Targetgeometrie.....	25
3.2.2	Lösungsansatz des Streuproblems in der DDA-Theorie.....	25
3.3	Methoden der Probennahme und der Einzelpartikelanalyse.....	27
<b>4</b>	<b>GENAUIGKEIT UND LIMITIERUNG DES DDSCAT - PROGRAMMS.....</b>	<b>28</b>
4.1	Genauigkeit in Abhängigkeit von der Dipolanzahl und der Wellenlänge .....	28
4.2	Limitierung aufgrund des Brechungsindex in Abhängigkeit von der ..... Targetgröße und Dipolanzahl.....	33
4.3	Vergleich der DDA - Methode mit der Mie - Theorie für homogene Kugeln ..... und Kugelschalenmodelle.....	34
4.4	Verwendete Parameter des DDSCAT - Algorithmus.....	36
4.5	Betrachtungen zur Darstellung der Ergebnisse und zur Normierung.....	37
4.5.1	Unterschiedliche Morphologie des Referenztargets.....	37
4.5.2	Unterschiedliche Mischungszustände des Referenztargets.....	39
4.5.3	Unterschiedliche Rußgehalte (d.h. Brechungsindizes des Referenztargets).....	41
<b>5</b>	<b>LINDENBERG AEROSOL CHARAKTERISIERUNGS – EXPERIMENT.....</b>	<b>44</b>
5.1	Ergebnisse .....	45
5.1.1	Charakterisierung der Aerosolpartikel / Ergebnisse der ..... Einzelpartikelanalyse .....	46
5.1.2	Optische Parameter der Aerosole während des LACE 98 - Feldexperiments.. .....	54
<b>6</b>	<b>RUSS-AMMONIUMSULFAT-MISCHPARTIKEL .....</b>	<b>57</b>
6.1	Verwendete Wellenlänge und Partikelgrößen .....	57

<b>6.2</b>	<b>Brechungsindizes.....</b>	<b>59</b>
<b>6.3</b>	<b>Externe und Interne Mischung.....</b>	<b>61</b>
<b>6.4</b>	<b>Einfachstreuualbedo.....</b>	<b>63</b>
<b>7</b>	<b>RECHNUNGEN UND ERGEBNISSE.....</b>	<b>65</b>
<b>7.1</b>	<b>Rußpartikel.....</b>	<b>65</b>
7.1.1	Brechungsindex.....	65
7.1.2	Morphologie.....	67
<b>7.2</b>	<b>Unterschiedliche Mischungszustände.....</b>	<b>69</b>
7.2.1	Einfluss verschiedener Brechungsindizes der absorbierenden Komponente .....	73
7.2.2	Morphologie.....	76
7.2.2.1	Kern-Mantel-Strukturen.....	77
7.2.2.2	„Komplexere“ Mischungszustände.....	81
7.2.3	Rußgehalt.....	83
<b>7.3</b>	<b>Reale Partikel des LACE 98 - Feldexperiments.....</b>	<b>85</b>
7.3.1	Mischungszustand.....	87
7.3.1.1	LACE 6%-Partikel.....	88
7.3.1.2	LACE 13%-Partikel.....	89
7.3.2	Verschiedene Brechungsindizes der absorbierenden Komponente.....	90
<b>8</b>	<b>DISKUSSION .....</b>	<b>91</b>
<b>8.1</b>	<b>Diskussion der Einzelpartikelanalyse.....</b>	<b>91</b>
8.1.1	Probennahme.....	91
8.1.2	Einzelpartikelanalyse.....	92
8.1.3	Gruppeneinteilung.....	93
8.1.4	Erstellen von Größen- und Volumenverteilung.....	99
<b>8.2</b>	<b>Methoden zur Berechnung optischer Eigenschaften von nichtkugelförmigen ... Partikeln .....</b>	<b>101</b>
<b>8.3</b>	<b>Variation der optischen Eigenschaften von Einzelpartikeln aufgrund von ..... Brechungsindex, Morphologie und Mischungszustand .....</b>	<b>105</b>
8.3.1	Reine Rußpartikel.....	105
8.3.1.1	Brechungsindex.....	105
8.3.1.2	Morphologie.....	106
8.3.2	Intern gemischte Partikel.....	108
8.3.2.1	Kern-Mantel-Struktur.....	109
8.3.2.2	Unterschiedliche Mischungszustände.....	111
<b>8.4</b>	<b>Einfluss der Kohlenstoff-Sulfat-Mischpartikel auf die optischen Eigenschaften der Aerosole des LACE 98-Feldexperiments.....</b>	<b>114</b>
8.4.1	Optische Eigenschaften eines einzelnen Kohlenstoff-Sulfat-Mischpartikels .. („LACE“-Partikel“) .....	114
8.4.1.1	Einfachstreuualbedo von einzelnen Partikeln.....	116
8.4.2	Einfluss der unterschiedlichen Kohlenstoff-Sulfat-Mischpartikel auf den ..... Brechungsindex der Aerosole des LACE 98-Feldexperiments.....	118

---

8.4.3	Einfluss unterschiedlicher Kohlenstoff-Sulfat-Mischpartikel auf die ..... Einfachstreualbedo der Aerosole des LACE 98-Feldexperiments.....	121
8.4.3.1	Extinktions-, Absorptions- und Streukoeffizient der Aerosole des. LACE 98-Feldexperiments.....	122
8.4.3.2	Vergleich Interne – Externe Mischung der Kohlenstoff-Sulfat-..... Mischpartikel für die Aerosole des LACE 98-Feldexperiments.....	125
8.4.3.3	Einfachstreualbedo der Aerosole des LACE 98-Feldexperiments... .....	128
8.4.3.4	Vergleich der Ergebnisse aus der HRSEM-Analyse mit den ..... Resultaten anderer Teilnehmer des LACE 98-Feldexperiments.....	130
<b>9</b>	<b>LITERATURVERZEICHNIS.....</b>	<b>134</b>
<b>10</b>	<b>ANHANG.....</b>	<b>143</b>
<b>10.1</b>	<b>Variablen und Abkürzungen.....</b>	<b>143</b>
<b>10.2</b>	<b>Tabellen.....</b>	<b>146</b>
<b>10.3</b>	<b>Abbildungen.....</b>	<b>159</b>
	<b>LEBENS LAUF.....</b>	<b>200</b>
	<b>PUBLIKATIONEN UND TAGUNGSBEITRÄGE.....</b>	<b>201</b>

# 1 Einleitung

Das globale Klimasystem wird durch die solare Einstrahlung angetrieben. Alle Prozesse, die den Strahlungshaushalt der Erde modifizieren, beeinflussen demzufolge auch das Klima. Das Klimasystem selbst umfasst die Dynamik, die Zusammensetzung und die physikalischen, chemischen und biologischen Prozesse innerhalb der Atmosphäre, der Hydrosphäre und der Geosphäre als auch zwischen ihnen. Die Atmosphäre ist dabei der sich am schnellsten ändernde Teil des Klimasystems.

Der Strahlungshaushalt der Erde ist schematisch in Abbildung 1.1 dargestellt. Die solare Einstrahlung an der Atmosphärenengrenze (engl.: top of the atmosphere (TOA)) beträgt etwa  $343 \text{ W/m}^2$ . Von der einfallenden Sonnenstrahlung werden 26 % in der Atmosphäre absorbiert, 30 % reflektiert und 44 % von der Erdoberfläche absorbiert. Von der Erdoberfläche wird durch Abstrahlung von Infrarot-Strahlung, latenter Wärmeenergie und durch Wärmeleitung Energie wieder abgegeben. Ein Teil dieser terrestrischen Strahlung wird in der Atmosphäre absorbiert und zum Teil auf die Erdoberfläche zurück reflektiert, so dass die Erde in der Summe 70 % der einfallenden solaren Strahlung in Form von Infrarot-Strahlung wieder in den Weltraum abgibt.

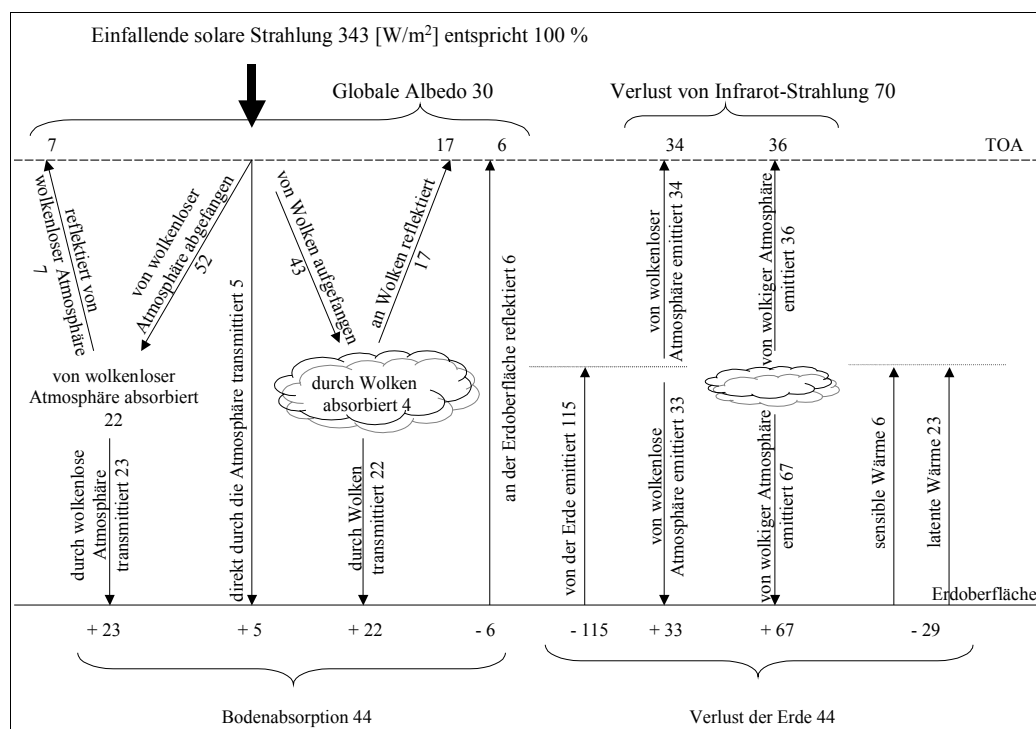


Abbildung 1.1:

Schematische Darstellung des Strahlungshaushalts der Erde (nach Seinfeld and Pandis [1998]). Die solare Strahlung von  $343 \text{ W/m}^2$  wird gleich 100 % gesetzt. (TOA: Atmosphärenobergrenze).

Das Klima ist im Gleichgewicht, wenn der Fluss der einfallenden solaren Energie und der abgestrahlten terrestrischen Energie an der TOA äquivalent ist. Gasmoleküle, Aerosole und Wolken, die sowohl mit der einfallenden als auch abgestrahlten Strahlung in Wechselwirkung treten (absorbieren, streuen, reflektieren), verändern die Nettostrahlung an der TOA und führen so zu einem neuen wärmeren oder kälteren Gleichgewichtszustand.

Aerosole werden als eine Mischung aus kleinen flüssigen oder/und festen Partikeln in einem Gas definiert. Die Änderung der Nettostrahlung wird durch den Strahlungsantrieb [ $\text{W/m}^2$ ] beschrieben, wobei ein negativer Strahlungsantrieb zur Abkühlung, ein positiver Strahlungsantrieb zur Erwärmung der Atmosphäre führt (IPCC: *Houghton et al.* [2001]). In Abbildung 1.2 sind Abschätzungen der Strahlungsantriebe und deren Fehlerbereiche für verschiedene Komponenten der Atmosphäre dargestellt. Es wird der globale Strahlungsantrieb des Klimasystems für das Jahr 2000 relativ zum Jahr 1750, d.h. zu einem Klimasystem vor der industriellen Revolution, dargestellt. Treibhausgase ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ , Kohlenwasserstoffe), solare Strahlung und troposphärisches Ozon führen zu einem positiven Strahlungsantrieb. Stratosphärisches Ozon, veränderte Bodennutzung, d.h. geänderte Boden-albedo, bewirken dagegen einen negativen Strahlungsantrieb.

Die Fehlerbereiche in Abbildung 1.2 begründen sich auf unterschiedlichen Literaturangaben und auf das wissenschaftliche Verständnis der komplexen Wirkungsweisen der einzelnen Komponenten. Die wissenschaftlichen Erkenntnisse über die Wirkungsweise von Treibhausgasen auf das Klima werden als gut eingeschätzt. Bei Aerosolen bestehen hingegen hohe Unsicherheiten bezüglich ihres Strahlungsantriebs, was unter anderem durch die hohe Variabilität der Größenverteilung, Zusammensetzung und der inhomogenen zeitlichen und räumlichen Verteilung von Aerosolen bedingt ist. Zudem sind die komplexe Wechselwirkungen zwischen Aerosolen und einfallender Sonnenstrahlung sowie der Einfluß von Aerosolen auf die Wolkenbildung immer noch Gegenstand heutiger Forschung.

Die einzelnen in Abbildung 1.2 aufgeführten Strahlungsantriebe können nicht ohne weiteres gegeneinander aufgerechnet werden. In dem Diagramm werden Rückkopplungseffekte nicht berücksichtigt, die durch eine Änderung der Strahlungsbedingungen und damit auch der Temperatur und der relativen Luftfeuchte die Bildung, die Lebensdauer der „Komponenten“ und die chemischen und physikalischen Prozesse (nicht lineare Systeme) in der Atmosphäre beeinflussen. Zudem kann die Wirkungsweise der einzelnen „Komponenten“ zeitlich und räumlich z.T. stark differieren. Dies zeigt sich deutlich bei einem Vergleich von Aerosolen mit Treibhausgasen. Im Gegensatz zu den Treibhausgasen, die die von der Erde emittierte Infrarotstrahlung absorbieren, treten Aerosole überwiegend nur mit der einfallenden Sonnenstrahlung in Wechselwirkung und beeinflussen das Klima daher vorwiegend nur tagsüber.

Aerosole haben zudem eine wesentlich kürzere Verweildauer (Tage bis Wochen) in der Atmosphäre als Treibhausgase (Jahrzehnte bis Jahrhunderte). Der Einfluß der Aerosole auf das Klima ist daher besonders regional (in der Nähe der Quelle) von großer Bedeutung, während die lang-lebigen Treibhausgase hingegen global und weit in die Zukunft wirken (z.B. *Charlson et al.* [1992], *Jacobson* [2001a], *Jacobson* [2001b], *Satheesh and Ramanathan* [2000], *Taylor and Penner* [1994]).

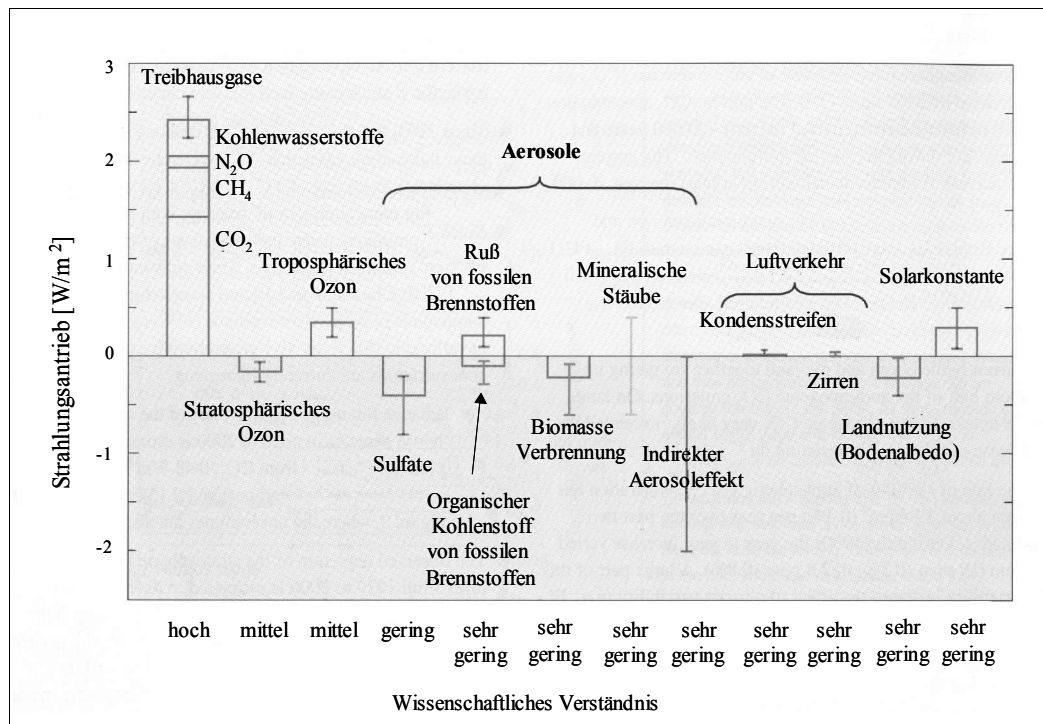


Abbildung 1.2:

Strahlungsantrieb unterschiedlicher Komponenten mit Angabe des Fehlerbereichs (aus IPCC: *Houghton et al.* [2001]).

Der Einfluss von Aerosolen auf das Klima ist sehr komplex. Ihre Relevanz besteht in ihrer Fähigkeit Sonnenstrahlung zu reflektieren und zu absorbieren und in ihrem Einfluss auf die Wolkenbildung. Die Streuung und Absorption von Strahlung wird im sog. direkten Aerosoleffekt zusammengefasst. Beim direkten Aerosoleffekt kann es in Abhängigkeit vom Verhältnis des gestreuten zum absorbierten Licht sowohl zu einer Erwärmung als auch Abkühlung der Atmosphäre kommen. Ruß und Mineralstaub sind die Aerosolpartikel, die in der Atmosphäre Strahlung absorbieren. Ruß ist dabei die wichtigste und weit verbreitetste Licht absorbierende Komponente und bewirkt einen positiven Strahlungsantrieb (z.B. *Haywood and Shine* [1995], *Horvath* [1996]). Sulfatpartikel, organische Partikel und (helle) Partikel von Biomasse-Verbrennungen führen zu einem negativen Strahlungsantrieb. Für

mineralische Stube (Wustenstube) wird je nach Eisengehalt ein positiver oder auch ein negativer Strahlungsantrieb angesetzt.

Der indirekte Aerosoleffekt umfasst den Einfluss von Aerosolen auf die Wolkenbildung, die Tropfenanzahl und -größe von Wolken und ihre Fähigkeit als Kondensationskeime (engl.: cloud condensation nuclei (CCN)) zu wirken (z.B. *Ackerman et al.* [2000], *Haywood and Boucher* [2000], *Houghton et al.* [2001], *Kirkevag et al.* [1999], *Yin et al.* [2002]). Der indirekte Aerosoleffekt führt zu einer Erhöhung der Albedo der Wolken und damit der planetaren Albedo und zieht eine Abkühlung nach sich. Der indirekte Strahlungsantrieb wird daher als negativ betrachtet (z.B. *Charlson et al.* [1992], *Chuang et al.* [1997], *Kiehl and Briegleb* [1993]).

Die optischen Eigenschaften von Aerosolpartikeln und auch ihre Wirkung als Kondensationskeime hängen in komplexer, nicht linearer Weise von der Größenverteilung, der chemischen Zusammensetzung und mineralogischen Phase und auch von der relativen Luftfeuchte ab [*Charlson et al.*, 1992], [*Pilinis et al.*, 1995]. Indirekte Aerosoleffekte, wie das Zusammenwirken von Aerosolschichten mit tiefer oder höher gelegenen Wolken werden z.B. bei *Chylek et al.* [1984], *Erlick et al.* [1998], *Kristjansson* [2002] oder *Liao and Seinfeld* [1998] diskutiert. Letztlich werden auch die chemischen Reaktionen in der Atmosphäre durch Veränderung der Strahlungsbedingungen in der Atmosphäre beeinflusst (z.B. *He and Carmichael* [1999], *Liao et al.* [1999]).

Das Verhältnis von Streuung zu Extinktion von Partikeln wird durch die Einfachstreualbedo  $\omega$  beschrieben. Ob die Absorptionseigenschaften von Partikeln zu einer Erhöhung oder Erniedrigung der planetaren Albedo führen, hängt sowohl von der Partikel-Einfachstreualbedo als auch von der Albedo der darunter liegenden Oberfläche ab [*Hansen et al.*, 1997], [*Haywood and Shine*, 1995]. Über dunklen Oberflächen, wie z.B. Ozeanen, führen nahezu alle Partikel zu einer Erhöhung der planetaren Einfachstreualbedo, da die Rückstreuung der Partikel unabhängig von ihren Absorptionseigenschaften die Rückstreuung der dunklen Oberfläche übertrifft. Im Gegensatz dazu können über hellen Oberflächen, wie z.B. Schneeflächen, hellen Wüsten oder Wolken, Partikel durch Absorption einfallender Strahlung die von der Atmosphäre und Erdoberfläche reflektierte Sonnenstrahlung reduzieren und somit zu einer Erwärmung führen [*Seinfeld and Pandis*, 1998].

Atmosphärische Aerosole sind immer eine Mischung aus verschiedenen Komponenten. Die Grenzfälle möglicher Mischungszustände der Aerosole werden durch die externe und interne Mischung dargestellt. Bei der externen Mischung liegen die verschiedenen Komponenten in getrennten Partikeln vor. In der internen Mischung (heterogene Partikel) sind in einem



Partikel mehrere Komponenten vereint. Interne Mischungen können durch Koagulation, durch heterogene Keimbildung oder durch Flüssigkeitsfilme des „löslichen“ Anteils der Partikel bei steigender relativer Luftfeuchte gebildet werden. Dadurch können sehr unterschiedliche Verteilungen innerhalb eines Partikels vorliegen.

Besondere Bedeutung für die optischen Eigenschaften von Aerosolen und Aerosolpartikeln hat der Mischungszustand bei einer Kombination von absorbierender und nichtabsorbierender Komponente (z.B. *Fassi-Fihri et al.* [1997], *Tang* [1996]). Beispielhaft ist dafür das System Ruß – Ammoniumsulfat, da Ruß und Sulfate die wichtigsten anthropogenen Aerosolpartikel sind [*Penner et al.*, 2001]. Weitere wichtige Bestandteile von Mischungen können mineralische Stäube (absorbierend) und Sulfate, Nitrate oder Seesalz (nichtabsorbierend) sein (z.B. *Andreae et al.* [1986], *Murphy et al.* 1998], *Sokolik and Toon* [1999]). Anthropogene Partikel tragen mit bis zu 52 % zum direkten Strahlungsantrieb bei [*Andreae*, 1995] und sind damit für das Klima von ebenso großer Bedeutung wie natürliche Aerosole.

Anthropogener Ruß und Sulfat treten oft als intern gemischte Partikel auf, da ihre Emissionen miteinander gekoppelt sind [*Chýlek et al.*, 1995]. Auch marines Sulfat ist häufig mit Ruß zusammengelagert (z.B. *Andreae et al.* [1986], *Buseck and Posfai* [1999], *Pósfai et al.* [1999]), was durch Schwefel- und Rußemissionen von Schiffen hervorgerufen werden kann [*Corbet and Fischbeck*, 1997]. Zur Vorhersage des Strahlungsantriebs von Ruß-Sulfat-Mischpartikeln ist die genaue Kenntnis des Rußgehalts und des Mischungszustandes wichtig, da nach *Haywood and Shine* [1995] schon kleine Änderungen des Rußvolumengehalts einen Wechsel des Strahlungsantriebs von negativ nach positiv hervorrufen können. Eine interne Mischung führt nach *Hitzenberger et al.* [1999] und *Myhre et al.* [1998] meist zu einem positiven Strahlungsantrieb (höhere Absorption), während der Strahlungsantrieb für eine externe Mischung meist negativ ist.

Der Klimaeinfluss von Aerosolen wird neben ihrer Zusammensetzung entscheidend durch ihre Größenverteilung bestimmt. Aerosolpartikel im „Sub-Mikrometer-Bereich“ streuen das Sonnenlicht effektiv und haben im Vergleich zu größeren und kleineren Partikeln die längste Lebensdauer in der Atmosphäre [*Seinfeld and Pandis*, 1998]. Im Allgemeinen treten die größten Wechselwirkungen bei Partikeln auf, deren Größe vergleichbar der Wellenlänge des Lichts ist. Da das Maximum der Sonnenstrahlung bei ~ 500 nm (grünes Licht) liegt, streuen und absorbieren Partikel mit Durchmessern zwischen ca. 100 nm und 1 µm die einfallende solare Strahlung effektiv und beeinflussen somit das Klima [*Seinfeld and Pandis*, 1998].

Die Streuung und Absorption von Licht durch homogene oder „konzentrisch geschichtete“ kugelförmige Partikel eines isotropen Materials können mit der Mie-Theorie berechnet

werden (siehe z.B. *Bohren and Huffman* [1983], *Jackson* [2002], *Van de Hulst* [1982]). Jedoch haben viele natürliche und anthropogene Partikel eine nichtkugelförmige Morphologie oder asphärische Einschlüsse. Dies können z.B. mineralische Stäube, Rußagglomerate, Schnee- und Eiskristalle, biologische Partikel, kosmische Stäube oder Wolkentropfen mit Einschlüssen sein. Die optischen Eigenschaften dieser Partikel können von denen einer Kugel mit identischer Zusammensetzung drastisch abweichen.

Zur Berechnung der korrekten Streu- und Absorptionseigenschaften werden in der Literatur verschiedene Theorien besprochen. Ein ausführlicher Überblick ist bei *Mishchenko et al.* [2000] gegeben. Die meisten Theorien zur Berechnung der elektromagnetischen Streuung von nichtkugelförmigen Partikeln basieren dabei auf der numerischen Lösung des Streuproblems [*Mishchenko et al.*, 2000]. Die numerischen Lösungsansätze können in zwei Kategorien unterteilt werden. Die „differential equation“ Methoden berechnen das Streufeld über die Lösung der Vektorwellengleichung im Frequenzbereich oder Zeitraum, während die „integral equation“ Methoden auf der Lösung des Volumen- oder Oberflächenintegrals der Maxwell'schen Gleichungen basieren [*Mishchenko et al.*, 2000]. Die „Diskrete-Dipol-Approximations“ (DDA) -Methode von *Purcell and Pennypacker* [1973] gehört zu den „volume integral“ Methoden, d.h. das elektromagnetische Feld des Streuers wird durch das elektromagnetische Feld der einfallenden Strahlung und das interne elektromagnetische Feld des Streuers beschrieben. Das Target (hier: Partikel) wird dazu in Dipole mit einem konstanten internen Feld unterteilt. Das interne Feld des Targets wird durch Überlagerung der einzelnen sich gegenseitig beeinflussenden Felder der Dipole berechnet. Daraus ergibt sich für die DDA-Methode der entscheidende Vorteil, die Morphologie und den internen Aufbau des Targets flexibel gestalten zu können. Dies wurde zur Berechnung der optischen Eigenschaften von Partikeln ausgenutzt.

Für die Auswertung optischer Messungen und zur Klimamodellierung werden in der Literatur hingegen vorwiegend kugelförmige Partikel mit einem „gemittelten“ Brechungsindex verwendet. Während *Pilinis and Li* [1998] und *Mishchenko et al.* [1995] die Bedeutung der Morphologie für die optischen Eigenschaften von Partikeln hervorheben, werden in der Klimamodellierung in ersten Ansätzen Ellipsoide neben der Kugelform einbezogen [*Pilinis and Li*, 1998]. Neben Partikeln mit „gemitteltem“ Brechungsindex (z.B. *Chýlek et al.* [1988], *Chýlek et al.* [2000], *Horvath* [1998], *Lesins et al.* [2002], *Mishchenko et al.* [2000]) werden zur Klimamodellierung auch Kern-Mantel-Strukturen (z.B. *Ackerman and Toon* [1981], *Fuller et al.* [1999]) betrachtet. Bei der Betrachtung einzelner Partikel werden in der Literatur aber auch weitere heterogene Mischungen berücksichtigt [*Chýlek et al.*, 1996], [*Markel and Shalaev*, 1999].

Die optischen Eigenschaften von Aerosolen werden experimentell meist aus Messungen von Extinktions-, Absorptions- und/oder Streueigenschaften gewonnen, sie können aber auch aus Messungen der Größenverteilung, Zusammensetzung und Aufbau der Partikel abgeleitet werden [Seinfeld and Pandis, 1998]. Für die Partikelanalyse stehen je nach Zielsetzung eine Vielzahl von Analysemethoden zur Verfügung, aber nur die Elektronenmikroskopie ermöglicht die Untersuchung des internen Aufbaus von Partikeln (z.B. *Jambers et al.* [1995], *Xhoffer et al.* [1992]). Die hochauflösende Rasterelektronenmikroskopie (HRSEM) und die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) ermöglichen die Bestimmung der Größenverteilung (HRSEM), der chemischen Zusammensetzung und Morphologie (HRSEM, TEM), der mineralogischen Phase und des internen Aufbaus (TEM) von Partikeln. In der Literatur werden bei der Einzelpartikelanalyse mit der Elektronenmikroskopie (SEM, TEM) unterschiedliche Schwerpunkte gelegt. Gezielte Untersuchungen einzelner Partikelgruppen (z.B. *Katrinak et al.* [1992], *Pósfai et al.* [1995], *Pósfai et al.* [1999], *Weinbruch et al.* [2002], *Wentzel et al.* [2003], *Wentzel* [2000]), zur Morphologie (z.B. *Katrinak et al.* [1993], *Martins et al.* [1998]) oder zur internen Struktur bzw. Überzüge von Partikeln (z.B. *Huang et al.* [1994], *Okada et al.* [2001]) wurden durchgeführt. Aber auch umfassende Analysen von Aerosolen (Zusammensetzung, Morphologie, Größe und/oder interner Mischungszustand) werden in der Literatur beschrieben (u.a. *Chabas and Lefevre* [2000], *Ebert* [2000], *Ebert et al.* [2002], *Li et al.* [2003], *Liu et al.* [2000], *Mamane* [1985], *Mamane et al.* [2001], *McInnes et al.* [1997], *Parungo et al.* [1992], *Pósfai et al.* [1994], *Pósfai et al.* [2003], *Van Malderen et al.* [1992], *Xhoffer et al.* [1991]).

## 1.1 Aufgabenstellung

In der vorliegenden Arbeit wird aufgrund der Ergebnisse der Einzelpartikelanalyse der Frage nachgegangen, ob und wie gut die optischen Eigenschaften komplexer realer Partikel durch „einfachere“ Targets (z.B. homogene Kugeln) berechnet werden können.

Die wichtigsten Aerosolparameter, die die optischen Eigenschaften der Partikel bestimmen, sind die Partikelgröße, d.h. die Größenverteilung der Aerosole, und der Brechungsindex, also die chemische Zusammensetzung und mineralogische Phase. Der Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit liegt auf der Berechnung der optischen Eigenschaften von Partikeln und Aerosolen unter Berücksichtigung der chemischen Zusammensetzung und des internen Mischungszustands der einzelnen Partikel. Von besonderem Interesse ist dabei, die Bedeutung der einzelnen Parameter für die optischen Eigenschaften von Aerosolen zu bestimmen und die sich durch Reduzierung der Morphologie und des Mischungszustandes auf „einfache“ Partikel

(Kugel und homogener, volumengewichteter Brechungsindex) ergebenden Fehler abzuschätzen. Dazu werden Aerosole des Lindenberg Aerosol Charakterisierungs-Experiment 1998 (LACE 98) hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung, Morphologie und des tatsächlichen Aufbaus der Partikel analysiert. Das Lindenberg Aerosol Charakterisierungs-Experiment 1998 fand im Sommer 1998 ca. 50 km südöstlich von Berlin statt. Es wird ein kontinentales Aerosol mit städtischem (von Berlin kommend) als auch ländlichem Einfluss mit maritimen und kontinentalen Anströmungen betrachtet [Ansmann *et al.*, 2002].

Die Kohlenstoff-Sulfat-Mischpartikel zeigen bezüglich der Volumenanteile ihrer beiden Komponenten und deren Anordnung zueinander im Partikel sowie deren Brechungsindizes die höchste Variationsbreite der Partikelgruppen der „LACE“-Aerosole. Anhand dieser Partikel wird die Bedeutung der Partikelparameter Morphologie, Brechungsindex der einzelnen Komponenten und des internen bzw. externen Mischungszustands für das optische Verhalten des gesamten Aerosols bewertet. Zudem wird untersucht, ob mit einer Vereinfachung der Partikelstruktur dieser Partikelgruppe die klimatische Bedeutung des Aerosols richtig wiedergegeben werden kann oder nicht.

Zum Abschluss werden die aus den Ergebnissen der Einzelpartikelanalyse abgeleiteten optischen Parameter Brechungsindex, Extinktions-, Absorptions- und Streukoeffizient und Einfachstreueralbedo der Aerosole mit Werten aus optischen Messungen („in situ“ und an Partikelproben; z.B. Ansmann *et al.* [2002], Bundke *et al.* [2002], Petzold *et al.* [2002], Wex *et al.* [2002]) verglichen. Bei den unterschiedlichen Methoden wurden die Aerosole nicht nur in unterschiedliche Partikelgruppen unterteilt, sondern es wurden auch unterschiedliche Brechungsindizes für einzelne Partikelgruppen verwendet. Ein Vergleich soll damit die Bedeutung der Auswahl und des Umfangs der Aerosolparameter für die Bestimmung von optischen Eigenschaften beleuchten.

## 2 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde die Bedeutung der Partikelparameter Brechungsindex, Morphologie, Rußgehalt und interner Mischungszustand für die optischen Eigenschaften sowohl von einzelnen Partikeln als auch vom gesamten Aerosol untersucht. Ziel war es, die wichtigsten Parameter bei der Berechnung der optischen Eigenschaften von Partikeln zu bestimmen, und die Fehler abzuschätzen, die sich aus einer Annäherung durch „einfachere“ Partikelformen und -mischungszustände ergeben. Das Augenmerk lag dabei auf Kohlenstoff-Sulfat-Mischpartikeln. Der Einfluss der unterschiedlichen Partikelparameter dieser Partikelgruppe für das gesamte Aerosol wurde anhand von Aerosolproben, die während des Lindenberg Aerosol Charakterisierungs-Experiments 1998 (LACE 98) gesammelt wurden, betrachtet.

Aus dem LACE 98-Feldexperiment wurden die Proben vom 01., 06. und 09.-11. August aufgrund der meteorologischen Bedingungen und Besonderheiten als exemplarische Perioden des Experiments ausgewählt. Die Aerosole wurden mit mehrstufigen Kaskadenimpaktoren gesammelt. Die Aerosolpartikel wurden für die Einzelpartikelanalyse mit der hochauflösenden Rasterelektronenmikroskopie (HRSEM) und der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) auf Glaskohlenstoffträger (HRSEM) bzw. auf Kupfernetzen (TEM), die mit einer Formvar-Folie beschichtet sind, abgeschieden. Die „Cut-off“-Durchmesser des Vorabscheiders betrug  $25\text{ }\mu\text{m}$  und der Impaktorstufe  $0,1\text{ }\mu\text{m}$  für die HRSEM. Für die TEM wurden Partikel mit Durchmessern zwischen  $0,1\text{ }\mu\text{m}$  und  $1,4\text{ }\mu\text{m}$  gesammelt.

Die Aerosolpartikel wurden anhand ihrer Elementzusammensetzung, Morphologie und Strahlstabilität in 10 Partikelgruppen eingeteilt: Seesalz/gealtertes Seesalz, Ammoniumsulfat, Silikate, Calciumsulfate, Carbonate, Metalloxide/-hydroxide und kohlenstoffreiche Partikel. Diese wurden weiter in Ruß, Kohlenstoff-Sulfat-Mischpartikel, biologische Partikel und Kohlenstoff-Rest-Partikel unterteilt. Die transmissionselektronenmikroskopischen Untersuchungen ermöglichten die Phasenanalyse jeder Partikelgruppe. Durch die Elektronenbeugung wurden die einzelnen Phasen der Aerosolpartikel bestimmt. Dies ist zur Bestimmung der Brechungsindizes und der optischen Eigenschaften der Partikel als auch Aerosole von großer Bedeutung.

Aus den Ergebnissen der Einzelpartikelanalyse mit der HRSEM wurden für die einzelnen Partikelgruppen als auch für das gesamte Aerosol Größenverteilungen erstellt. Diese wurden mit Größenverteilungen von *Wex et al.* [2002], gemessen mit optischen Partikelzählern, verglichen. Dabei treten Abweichungen bei Partikeln mit Durchmessern  $d < 0,4\text{ }\mu\text{m}$  und  $d > 1\text{ }\mu\text{m}$  auf. Kleine Partikel werden bei der Einzelpartikelanalyse aufgrund inhomogener

Belegung des Probenträgers, bei der sie außerhalb des sichtbaren Abscheideflecks zu liegen kommen, sowie aufgrund möglichen Verdampfens im Hochvakuum (Kelvin-Effekt) und aufgrund abnehmender Abscheideeffizienz für Partikel kleiner 150 nm [Weber, 1997] unterschätzt. Die höheren Partikelanzahlen im Bereich  $d > 1 \mu\text{m}$  der HRSEM-Größenverteilung werden maßgeblich durch Verluste im längeren Einlass-System der optischen Partikelzähler bedingt. Die hier zur Berechnung der optischen Eigenschaften von Aerosolen verwendeten Größenverteilungen aus der HRSEM-Analyse wurden im Bereich der kleinen Partikel mit den Daten von Wex *et al.* [2002] korrigiert.

Am Beispiel der Kohlenstoff-Sulfat-Mischpartikelgruppe der Aerosole des LACE 98-Feld-experiments („LACE“-Aerosole) wurde die Bedeutung der Partikelparameter Morphologie, Brechungsindex und Volumenanteil der absorbierenden Komponente und Anordnung der Kohlenstoff-einschlüsse in der Sulfatmatrix für die optischen Eigenschaften von Partikeln untersucht. Dazu wurde das DDSCAT-Programms (Version 5a9) von Draine and Flatau [1998] verwendet, welches eine freie Wahl der Morphologie, des Mischungszustands und der Brechungsindizes der verschiedenen Komponenten eines Targets ermöglicht.

Bei den Untersuchungen wurden die Fälle

- i) unterschiedliche Brechungsindizes der Rußkomponente,
- ii) unterschiedliche Morphologien im Vergleich zu einer Kugel,
- iii) unterschiedliche Mischungszustände im Vergleich zu einem „homogenen“ Partikel bzw. zu einem reinen Rußpartikel und
- iv) unterschiedliche Volumengehalte der absorbierenden Komponente betrachtet.

Zu beachten ist bei der Bewertung, dass bei einer Variation mehrerer Partikelparameter die einzelnen Einflüsse sich nichtlinear zusammensetzen.

Dem Rußgehalt und dem Imaginärteil des Ruß-Brechungsindex kommen gegenüber der Partikelmorphologie und der Anordnung von Einschlüssen die größte Bedeutung für das optische Verhalten von Partikeln zu. Der größte Einfluss auf die optischen Partikelparameter erfolgt dabei im Bereich bis 50Vol.-% der absorbierenden Komponente. Ab 70-90Vol.-% (abhängig von Targetdurchmesser, Brechungsindex und Mischungszustand) ist eine Vereinfachung durch ein rein absorbierendes Partikel mit einem Fehler von nur 8 % (für Kern-Mantel-Strukturen) möglich.

Eine Reduktion der internen Struktur auf ein isotropes Target mit volumengemitteltem Brechungsindex erhöht unter der Voraussetzung, dass der Rußgehalt des Partikels bekannt ist, die Abweichungen zwischen den Effizienzfaktoren und Einfachstreueralbedo gegenüber der willkürlichen Auswahl eines internen Mischungszustandes kaum.

Der Einfluss der Morphologie auf die optischen Eigenschaften ist für absorbierende Targets geringer als für nichtabsorbierende. Ein Vergleich zwischen unterschiedlichen Targetmorphologien mit gleichem Mischungszustand zeigt zusätzlich, dass die interne Struktur die optischen Eigenschaften stärker beeinflusst als die Morphologie. Eine Vereinfachung der Form durch eine Kugel ist daher insbesondere für „kleine“ Partikel möglich.

Am Beispiel der „LACE“-Aerosole wird der Fehler der optischen Eigenschaften abgeschätzt, der durch veränderte Annahmen zur Kohlenstoff-Sulfat-Mischpartikelgruppe hervorgerufen wird; im einzelnen: Vereinfachung der Anordnung der Rußeinschlüsse im Sulfatpartikel, Annahmen zum Rußgehalt und zum internen bzw. externen Mischungszustand.

Die wichtigsten Aerosolparameter zur Bestimmung des direkten Aerosoleffekts sind der externe bzw. interne Mischungszustand und der Rußvolumenanteil der Mischpartikel. Eine Variation des Ruß-Brechungsindex bei der Auswertung des LACE 98-Feldexperiments von  $m = 1,56-0,47i$  und  $m = 1,75-0,44i$  spielt hingegen eine untergeordnete Rolle. Aufgrund der großen Variation an Ruß-Brechungsindizes in der Literatur (siehe auch Tab. 6.1) ist die Wahl des Imaginärteils grundsätzlich zu beachten, da dies die Ergebnisse von Berechnungen und damit deren Übereinstimmung mit Messungen deutlich beeinflussen kann. Auch bei den Berechnungen der optischen Eigenschaften eines Aerosols ist eine Vereinfachung der internen Anordnung der Kohlenstoffeinschlüsse im Mischpartikel durch ein „homogenes“ Target zur Berechnung der optischen Aerosoleigenschaften möglich.

Die Einfachstreualbedo der „LACE“-Aerosole schwankt für verschiedene Rußvolumina, Ruß-Brechungsindizes und Mischungszustände der Mischpartikelgruppe um die kritischen Einfachstreualbedo von  $\omega_{\text{krit.}} = 0,85$ . Die Abweichungen zwischen den Einfachstreualbedo von ca. 10 % können zu unterschiedlichen direkten Aerosoleffekten für Aerosole mit interner bzw. externer Mischung der Mischpartikel führen. Dabei fällt dem Anteil der Mischpartikelgruppe und der Rußpartikelgruppe am gesamten Aerosol eine entscheidende Rolle zu, da sich mit zunehmendem Volumenanteil der Mischpartikelgruppe die Differenzen aufgrund unterschiedlicher Partikelparameter stärker auf das Aerosol auswirken und zu einer falschen Bestimmung des direkten Klimaeffekts der Aerosole führen können (10. August).

Die Ergebnisse der Berechnungen für die „LACE“-Aerosole vom 1., 9. und 10. August wurden mit den Ergebnissen anderer Teilnehmer des Feldexperiments anhand der Extinktionskoeffizienten und Einfachstreualbedo verglichen. Die Differenzen zwischen den Extinktionskoeffizienten (HRSEM – *Bundke et al.* [2002], *Petzold et al.* [2002]) sind für den 01. August mit ~30 % recht gering, da die Teilnehmer des LACE 98-Feldexperiments die Unsicherheiten in den Koeffizienten selbst mit einem Fehler bis zu 30 % angeben. Am 10. August sind die aus der HRSEM-Analyse abgeleiteten Werte um ca. 25 % niedriger als die

Werte von *Bundke et al.* [2002] und um ca. 75 % niedriger als die von *Petzold et al.* [2002], da deren Werte um einen Faktor zwei auseinander liegen. Die Werte von *Bundke et al.* [2002] und *Petzold et al.* [2002] weichen auch am 09. August um ~50 % voneinander ab. Die aus der HRSEM-Analyse berechneten Extinktionskoeffizienten sind hingegen um einen Faktor zehn geringer. Abweichungen der Koeffizienten können aufgrund unterschiedlicher Sammelzeiten, -orte und Sammelbedingungen auftreten. Es werden dadurch Aerosole mit voneinander abweichenden Anzahlgrößenverteilungen und u.U. Partikelzusammensetzungen betrachtet. Zudem wurden die Aerosole nicht nur in unterschiedliche Partikelgruppen unterteilt, sondern es wurden auch unterschiedliche Brechungsindizes für einzelnen Partikelgruppen (z.B. Rußpartikelgruppe) verwendet.

Für die Berechnung der optischen Eigenschaften von Aerosolen sind die Größenverteilung, der Anteil der absorbierenden Komponenten (Ruß, Ruß-Sulfat-Mischpartikel) und der interne oder externe Mischungszustand der Partikel die wichtigsten zu bestimmenden Parameter. Der Brechungsindex der absorbierenden Komponenten kann einen deutlichen Einfluss auf die optischen Aerosoleigenschaften ausüben. Dabei ist die Bestimmung des Volumenanteils des Rußes in sog. Mischpartikeln (und damit deren Brechungsindizes) wichtiger, als die des Ruß-Brechungsindex selbst. Die Morphologie und der interne Mischungszustand können die optischen Eigenschaften von Partikeln zwar stark beeinflussen, sind aber gegenüber den zuerst genannten Faktoren von untergeordneter Bedeutung.

Da die aus verschiedenen Meßmethoden berechneten Effizienzkoeffizienten stärker als die von den übrigen Teilnehmern des LACE 98-Feldexperiments angegebenen Fehler von 30 % abweichen, sind weiterführende Untersuchungen zur Bedeutung der unterschiedlichen Partikel- und Aerosolparameter zur Berechnung der optischen Aerosoleigenschaften nötig.



### 3 Theorie und Methoden

Die Streuintensität von Licht an Partikeln ist wellenlängenabhängig. Sie ist proportional zu  $1/\lambda^n$ , wobei  $n$  Werte zwischen 0 und 4 – in Abhängigkeit der Partikelgröße – annehmen kann. Das Streuverhalten von Partikeln wird in Abhängigkeit ihrer Größe in drei Streubereiche unterteilt [Seinfeld and Pandis, 1998]. Dazu wird der dimensionslose Größenparameter  $x$  definiert:

$$x \equiv \frac{\pi d}{\lambda} \quad (3.1)$$

mit  $d$ : Partikeldurchmesser,  $\lambda$ : Wellenlänge.

$x \ll 1$  Rayleigh-Streuung (Partikel sind im Verhältnis zur Wellenlänge klein)

$x \cong 1$  Mie-Streuung (Partikeldurchmesser entspricht ungefähr der Wellenlänge)

$x \gg 1$  Geometrische Streuung (Partikel sind im Verhältnis zur Wellenlänge groß)

Im **Rayleigh**-Streubereich nimmt die Streuung an Partikeln in Abhängigkeit der Wellenlänge mit  $1/\lambda^4$  ab. Dies bedeutet, dass kurzwellige Strahlung stärker gestreut wird als langwellige Strahlung. Die Intensität der Vorwärts- und Rückwärtsstreuung ist symmetrisch. Die Streueigenschaften eines Partikels sind in diesem Streubereich unabhängig von der Partikelform.

Im Bereich der **Geometrischen Streuung** ist die Streuung unabhängig von der Wellenlänge des Lichts. Die Streuung hängt sowohl von der Partikelform als auch von der Orientierung des Partikels relativ zur einfallenden Strahlung ab. Es gelten die Gesetze der geometrischen Optik mit Reflexion, Brechung und Streuung.

Im Bereich der **Mie-Streuung** nimmt die Streuung mit  $1/\lambda^n$  ab, wobei  $n$  Werte zwischen 0 und 4 annehmen kann.

Die Streu- und Absorptionseigenschaften eines Partikels werden durch die Maxwell'schen Gleichungen beschrieben. Zur Berechnung des elektromagnetischen Streufeldes werden die Gleichungen entweder analytisch oder numerisch gelöst. Die exakten analytischen Lösungsverfahren werden auf die Lösung der Vektor-Helmholtz-Gleichung für ein zeitlich harmonisches elektrisches Feld reduziert. Die dazu durchgeführte Variablenseparation führt nur für wenige Partikelmorphologien zu einer exakten Lösung. Als wahrscheinlich Erster fand 1890 Lorenz – später dann unabhängig voneinander auch Love [1899], Mie [1908] und Debye [1909] – die Lösung für eine isotrope homogene Kugel (siehe auch Kerker [1969]).

Die numerischen Lösungsansätze zur Berechnung der elektromagnetischen Streuung von nichtkugelförmigen Partikeln können in zwei Kategorien unterteilt werden. Die „differential equation“ Methoden berechnen das Streufeld über die Lösung der Vektorwellengleichung im Frequenzbereich oder Zeitraum, während die „integral equation“ Methoden auf der Lösung des Volumen- oder Oberflächenintegrals der Maxwellschen Gleichungen basieren. Die in dieser Arbeit verwendete „Diskrete-Dipol-Approximations“-Methode ist eine „volume integral equation“ Methode. Sie wurde aufgrund ihrer Anwendbarkeit für frei wählbar geformte, inhomogene und anisotrope Partikel ausgewählt.

Eine ausführliche Übersicht über die verschiedenen Theorien und Algorithmen zur Berechnung optischer Eigenschaften von nichtkugelförmigen Partikeln ist bei *Mishchenko et al.* [2000] gegeben.

### 3.1 Mie-Theorie

Gustav Mie stellte 1908 ein Lösungskonzept zur Streuung elektromagnetischer Strahlungen an einer Kugel vor, deren Durchmesser der Wellenlänge des einfallenden Lichts entspricht. Erste Lösungsansätze wurden wahrscheinlich schon von Lorenz (1890) entwickelt. Die nach Gustav Mie benannte Mie-Theorie stellt eine exakte, analytische Lösung der Maxwellschen-Gleichungen des Streuproblems für beliebige Wellenlängen der einfallenden Strahlung und beliebige Kugelradien und Brechungsindizes dar. Eine exakte Lösung des Streuproblems ist nur für wenige Formen von Streuern vorhanden, neben der Kugel sind dies z.B. „Kugelschalen“, Ellipsoide sowie Zylinder [*Bohren and Huffman*, 1983], [*Jackson*, 2002], [*Van de Hulst*, 1982].

Für Partikel, die im Verhältnis zur Wellenlänge der einfallenden Strahlung klein sind, geht die Mie-Theorie in die Rayleigh-Theorie über. Für größere Partikel wird die geometrische Optik angewandt [*Bohren and Huffman*, 1983].

### 3.1.1 Absorption und Streuung eines Partikels

In diesem Kapitel wird der Lösungsansatz für die Absorption und Streuung durch ein Partikel im Rahmen der Mie-Theorie vorgestellt. Eine ausführliche Diskussion ist bei *Bohren and Huffman* [1983] gegeben.

Das Streuprobblem kann folgendermaßen beschrieben werden: Gegeben ist ein Partikel mit bestimmter Größe, Morphologie und optischen Eigenschaften, das von einer beliebig polarisierten monochromatischen Welle beleuchtet wird. Bestimmt werden soll das elektromagnetische Feld innerhalb des Partikels und für das homogene Medium, das das Partikel umgibt.

Die Betrachtungen werden hier für ebene harmonische Wellen begrenzt. Da sich elektromagnetische Felder in ihre Fourierkomponenten (ebene harmonische Wellen) zerlegen lassen, kann jedes Feld durch Überlagerung ebener harmonischer Wellen dargestellt werden. Das elektromagnetische Feld innerhalb des Partikel wird mit  $(E_i, H_i)$  bezeichnet. Das Feld des umgebenden Mediums  $(E_2, H_2)$  ist durch die Überlagerung des einfallenden Feldes  $(E_i, H_i)$  mit dem gestreuten Feld  $(E_s, H_s)$  gegeben:

$$E_2 = E_i + E_s, \quad H_2 = H_i + H_s \quad \text{mit} \quad (3.1)$$

$$E_i = E_0 \exp(ik \cdot x - i\omega t), \quad H_i = H_0 \exp(ik \cdot x - i\omega t) \quad (3.2)$$

( $E_0$ : elektrisches Feld der einfallenden Strahlung,  $H_0$ : magnetisches Feld der einfallenden Strahlung,  $k$ : Wellenvektor des umgebenden Mediums,  $\omega$ : Kreisfrequenz).

Die elektromagnetischen Felder müssen die Maxwell-Gleichungen:

$$\nabla \cdot E = 0 \quad (3.3)$$

$$\nabla \cdot H = 0 \quad (3.4)$$

$$\nabla \times E = i\omega\mu H \quad (3.5)$$

$$\nabla \times H = -i\omega\epsilon E \quad (3.6)$$

erfüllen ( $\mu$ : Permeabilitätskonstante,  $\epsilon$ : Dielektrizitätskonstante).

Wird auf die Gleichungen 3.5 und 3.6 die Operation  $\nabla \times$  und der Entwicklungssatz für das doppelte Vektorprodukt ( $\nabla \times (\nabla \times A) = \nabla \cdot (\nabla \cdot A) - A \cdot (\nabla \cdot \nabla)$ ,  $A$ : Variable) angewandt, erhält man

$$\nabla^2 E + k^2 E = 0 \quad \text{und} \quad \nabla^2 H + k^2 H = 0 \quad (3.7)$$

mit  $k^2 = \omega^2 \epsilon \mu$ . Damit erfüllen die  $E$ - und  $H$ -Felder die Vektorwellengleichung.

Das elektromagnetische Feld erfüllt die Maxwellschen Gleichungen dort, wo die Materialeigenschaften  $\epsilon$ ,  $\mu$  kontinuierlich sind. An der Grenze zwischen Partikel und umgebendem Medium tritt ein Sprung in diesen Eigenschaften auf, der Übergang findet in einem Übergangsbereich im atomaren Maßstab statt. An diesem Übergang wird für die  $E$ - und  $H$ -Felder die Bedingung

$$\begin{aligned} [E_2(x) - E_1(x)] \times \vec{n} &= 0 \\ [H_2(x) - H_1(x)] \times \vec{n} &= 0 \end{aligned} \quad (3.8)$$

gelten;  $\vec{n}$  ist der Normalenvektor der Oberfläche des Partikels. Diese Grenzbedingung besagt, dass die tangentielle Komponenten des  $E$ - und  $H$ -Feldes an der Grenze zwischen Partikel und Medium kontinuierlich sind.

Um die Streuung eines Partikels zu berechnen, müssen Lösungen der Maxwellschen Gleichungen für die elektromagnetischen Felder innerhalb des Partikels und des umgebenden Mediums gefunden werden, die die Bedingungen 3.8 erfüllen.

### 3.1.2 Streumatrix / Streugeometrie

In Abbildung 3.1 ist die Streugeometrie für ein Partikel gezeigt. Das streuende Partikel befindet sich im Ursprung eines kartesischen Koordinatensystems, aufgespannt durch die Einheitsvektoren  $(\vec{e}_x, \vec{e}_y, \vec{e}_z)$ . Die Richtung des einfallenden Lichts fällt mit der  $z$ -Achse zusammen. Die gewählte Streurichtung  $\vec{e}_r$  und die Richtung des einfallenden Lichts  $\vec{e}_z$  spannen die Streuebene auf. Die Streuebene kann durch den Azimutwinkel  $\phi$  beschrieben werden. Das einfallende elektrische Feld  $E_i$ , welches in der  $x$ - $y$ -Ebene liegt, kann mit seinen Komponenten  $E_{\parallel i}$  (parallel zur Streuebene) und  $E_{\perp i}$  (senkrecht zur Streuebene) zu ihr beschrieben werden:

$$E_i = E_{\parallel i} \vec{e}_{\parallel i} + E_{\perp i} \vec{e}_{\perp i} = (E_{0\parallel i} \vec{e}_{\parallel i} + E_{0\perp i} \vec{e}_{0\perp i}) \exp(ikz - i\omega t), \quad (3.9)$$

mit  $k = \frac{2\pi n}{\lambda}$  Wellenzahl im umgebenden Medium,  $\lambda$ : Wellenlänge im umgebenden Medium,  $n$ : Brechungsindex,  $t$ : Zeit,  $\omega$ : Kreisfrequenz,  $z$ : Entfernung in  $z$ -Richtung.

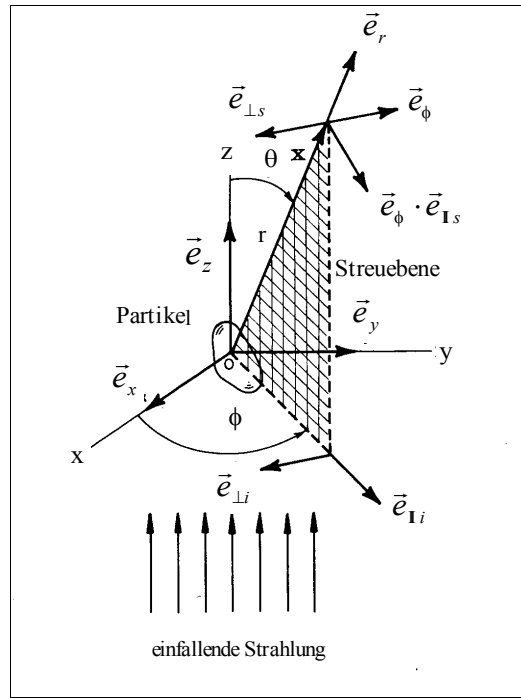


Abbildung 3.1:  
Streugeometrie (Fig.3.3 in *Bohren and Huffman*  
[1983])

Die Einheitsvektoren des einfallenden Lichts können wie folgt durch die Vektoren des kartesischen Koordinatensystems beschrieben werden:

$$\begin{aligned}\vec{e}_{\parallel i} &= \cos\phi \vec{e}_x + \sin\phi \vec{e}_y \\ \vec{e}_{\perp i} &= \sin\phi \vec{e}_x - \cos\phi \vec{e}_y\end{aligned}\quad (3.10)$$

Entsprechend werden die Amplituden des elektrischen Feldes der einfallenden Welle zu

$$\begin{aligned}E_{\parallel i} &= \cos\phi E_{xi} + \sin\phi E_{yi} \\ E_{\perp i} &= \sin\phi E_{xi} - \cos\phi E_{yi}\end{aligned}\quad (3.11)$$

berechnet.

Das gestreute elektrische Feld  $E_s$  wird durch die Vektoren  $\vec{e}_r, \vec{e}_\theta, \vec{e}_\phi$  beschrieben. Es gilt:

$$\begin{aligned}\vec{e}_{\parallel s} &= \vec{e}_\theta \\ \vec{e}_{\perp s} &= \vec{e}_\phi \\ \vec{e}_{\perp s} \times \vec{e}_{\parallel s} &= \vec{e}_r\end{aligned}\quad (3.12)$$

( $\theta$  : Streuwinkel). In der Fernfeldnäherung (d.h.  $kr \gg 1$ ,  $r$ : Entfernung in  $r$ -Richtung) ist  $E_s$  annähernd transversal ( $\vec{e}_r \cdot E_s \cong 0$ ) und hat die Form

$$\begin{aligned}E_s &= E_{\parallel s} \vec{e}_{\parallel s} + E_{\perp s} \vec{e}_{\perp s} \\ &= \frac{e^{ikr}}{-ikr} A\end{aligned}\quad (3.13)$$

$A$  ist der Transversalenvektor, so dass  $\vec{e}_r \cdot A = 0$  gilt.

Aufgrund der Stetigkeit der Grenzbedingungen in Gleichung 3.8 ist die Amplitude des gestreuten Feldes eine lineare Funktion der Amplitude des einfallenden Feldes. Die Transformation des einfallenden Feldes in das gestreute Feld kann durch folgende Gleichung beschrieben werden:

$$\begin{pmatrix} E_{||s} \\ E_{\perp s} \end{pmatrix} = \frac{e^{ik(r-z)}}{-ikr} \begin{pmatrix} S_2 S_3 \\ S_4 S_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_{||i} \\ E_{\perp i} \end{pmatrix} \quad (3.14)$$

Die Elemente der komplexen Streumatrix  $S_j$  ( $j=1, 2, 3, 4$ ) hängen vom Streuwinkel  $\phi$  und dem Azimut  $\theta$  ab und beschreiben den Streuprozess vollständig. Die Real- und Imaginärteile der vier Streumatrix-Elemente können nicht für alle  $\phi$  und  $\theta$  gemessen. Dafür müssten die Phase und die Amplitude des in alle Richtungen gestreuten Lichts für zwei zueinander orthogonale Polarisationszustände des einfallenden Lichts bestimmt werden. Jedoch stehen die Streumatrix-Elemente mit Größen in Beziehung, die einer Messung zugänglicher sind, als die Phase des gestreuten Lichts. Dies sind die Extinktion, Streuung und Absorption eines Partikels. Die für die vorliegende Arbeit relevanten optischen Parameter der Extinktion, Streuung und Absorption werden im nächsten Kapitel vorgestellt. Eine ausführliche Diskussion findet sich bei *Bohren and Huffman* [1983].

### 3.1.3 Definitionen optischer Parameter

Wird ein elektromagnetisches Feld ( $E, H$ ) angenommen, so beschreibt der **Poyntingvektor**

$$S = E \times H \quad (3.15)$$

die Größe und Richtung des Energieflusses an allen Punkten des Raumes. Wird um ein Partikel eine geschlossene Oberfläche ( $A$ ) (beschrieben durch den Normalenvektor  $\vec{n}$ ) gelegt, so ist der Energiefluss  $W_a$  durch diese Oberfläche durch

$$W_a = - \int_A S \cdot \vec{n} dA \quad (3.16)$$

gegeben. Ein positiver Energiefluss mit  $W_a \geq 0$  bedeutet, dass Energie vom Partikel absorbiert wird.

Der zeitliche gemittelte Poyntingvektor für ein zeitharmonisches Feld außerhalb des Partikels

berechnet sich zu

$$\begin{aligned}
 S &= \frac{1}{2} \operatorname{Re}\{E \times H^*\} \\
 &= \frac{1}{2} \operatorname{Re}\{E_i \times H_i^*\} + \frac{1}{2} \operatorname{Re}\{E_s \times H_s^*\} + \frac{1}{2} \operatorname{Re}\{E_i \times H_s^* + E_s \times H_i^*\}. \\
 &= S_i + S_s + S_{ext}
 \end{aligned} \tag{3.17}$$

Die Anteile  $S_i$ ,  $S_s$  und  $S_{ext}$  setzen sich aus den Komponenten des einfallenden Feldes ( $E_i$ ,  $H_i$ ), des gestreuten Feldes ( $E_s$ ,  $H_s$ ) und der Mischkomponente aus beiden Feldern zusammen.

$S_i$  ist dabei der Poyntingvektor der einfallenden Welle und ist bei einem nichtabsorbierenden Medium außerhalb des Partikels unabhängig vom Ort.  $S_s$  ist der Poyntingvektor des gestreuten Feldes.  $S_{ext}$  kann als Term, der aus der Wechselwirkung zwischen einfallender und gestreuter Welle resultiert, interpretiert werden.

Aufgrund von Gleichung 3.17 kann der Energiefluss  $W_a$  aus Gleichung 3.16 auch als Summe der drei Terme  $W_i$ ,  $W_s$ ,  $W_{ext}$  beschrieben werden:

$$W_a = W_i - W_s + W_{ext} \tag{3.18}$$

Für ein nichtabsorbierendes Medium außerhalb des Partikels verschwindet  $W_i$ .  $W_s$  entspricht der Energie, die an der Oberfläche gestreut wird und  $W_{ext}$  ist die Summe absorbierter und gestreuter Energie:

$$W_{ext} = W_a + W_s. \tag{3.19}$$

Das Verhältnis des Energieflusses zur einfallenden Strahlung  $I_i$  wird als **Wirkungsquerschnitt** definiert

$$\begin{aligned}
 C_{ext} &= \frac{W_{ext}}{I_i} = \frac{1}{I_i} \int S_{ext} \cdot \vec{n} dA \\
 C_{abs} &= \frac{W_a}{I_i} = \frac{1}{I_i} \int S \cdot \vec{n} dA \\
 C_{sca} &= \frac{W_s}{I_i} = \frac{1}{I_i} \int S_s \cdot \vec{n} dA
 \end{aligned} \tag{3.20}$$

Der Extinktionswirkungsquerschnitt hat die Einheit einer Fläche [m<sup>2</sup>] und hängt von der Partikelorientierung und der Richtung und Polarisation des einfallenden Lichts ab. Die Wirkungsquerschnitte geben an, wie viel von der pro Zeit- und Flächeneinheit auf ein Partikel einfallende Energie  $I_i$  von diesem gestreut, absorbiert bzw. geschwächt wird.

Aus Gleichung 3.19 folgt, dass der Extinktionswirkungsquerschnitt  $C_{ext}$  die Summe des Absorptionswirkungsquerschnitt  $C_{abs}$  und Streuwirkungsquerschnitt  $C_{sca}$  ist:

$$C_{ext} = C_{abs} + C_{sca} . \quad (3.21)$$

Die dimensionslosen **Effizienzfaktoren** entsprechen dem Wirkungsquerschnitt geteilt durch den geometrischen Querschnitt ( $\pi a_{eff}^2$ ) des Partikels. Die Effizienzfaktoren sind definiert als:

$$\begin{aligned} Q_{ext} &= \frac{C_{ext}}{\pi a_{eff}^2} \\ Q_{abs} &= \frac{C_{abs}}{\pi a_{eff}^2} . \\ Q_{sca} &= \frac{C_{sca}}{\pi a_{eff}^2} \end{aligned} \quad (3.22)$$

Die ebenfalls dimensionslose **Einfachstreualbedo** eines Partikels ist definiert als das Verhältnis der Effizienzfaktoren von Streuung zu Extinktion:

$$\omega = \frac{Q_{sca}}{Q_{ext}} = \frac{C_{sca}}{C_{ext}} . \quad (3.23)$$

### 3.2 Diskrete-Dipol-Approximations (DDA) Methode

Die Diskrete-Dipole-Approximations Methode (DDA) basiert auf der numerischen Lösung des Streuproblems. Sie gehört zu den „volume integral“ Methoden, d.h. das elektromagnetische Feld des Streuers wird durch das elektromagnetische Feld der einfallenden Strahlung und das interne elektromagnetische Feld des Streuers beschrieben. Der Streuer oder Target (hier: Partikel) wird dazu in Dipole, für die ein konstantes Feld angenommen wird, unterteilt. Das interne Feld des Targets wird durch Überlagerung der einzelnen sich gegenseitig beeinflussenden Felder der Dipole berechnet.

Die DDA-Methode wurde zuerst von *Purcell and Pennypacker* [1973] entwickelt. Die wichtigsten Weiterentwicklungen des Programms waren u.a. die Verbesserung der Genauigkeit [*Draine and Goodman*, 1993] und die Erweiterung der Lösungs-Algorithmen um die Fourier Transformationstechnik [*Draine and Goodman*, 1993], [*Goodman et al.*, 1991] sowie die Erweiterung für anisotrope, inhomogene und fraktale Streuer (z.B. *West* [1991]). Das DDA-Programm DDSCAT (hier Version 5a9) von *Draine and Flatau* [1998] ist ein frei erhältliches Fortran Programm.

Das DDSCAT-Programm berechnet u.a. die Extinktions-, Absorptions-, Streu- und Rückstreuereffizienzfaktoren und den Asymmetrieparameter des Targets. Das Target kann in



jede beliebige Orientierung zur einfallenden Strahlung gebracht werden. Die einfallende Strahlung kann sowohl linear als auch elliptisch polarisiert werden. Die Streuung an einem Target kann für verschiedene Streurichtungen berechnet werden.

### 3.2.1 Target Generierung / Targetgeometrie

Die Targetgeometrie wird durch die Anordnung von Dipolen in einem kartesischen Koordinatensystem beschrieben, die Dipolgröße entspricht dabei dem Gitterabstand. Abbildung 3.2 zeigt exemplarisch die Darstellung eines Tetraeders in der DDA-Methode. Die Größe eines Targets wird mit dem „effektiven Radius“ ( $a_{eff}$ ) beschrieben. Der effektive Radius ist der Radius einer volumengleichen Kugel und ist definiert als

$$a_{eff} \equiv \left( \frac{3V}{4\pi} \right)^{\frac{1}{3}} = \left( \frac{3N}{4\pi} \right)^{\frac{1}{3}} d ; \quad (3.24)$$

(mit  $V$ : Volumen,  $N$ : Dipolanzahl,  $d$ : Gitterabstand, bzw. Dipolgröße).

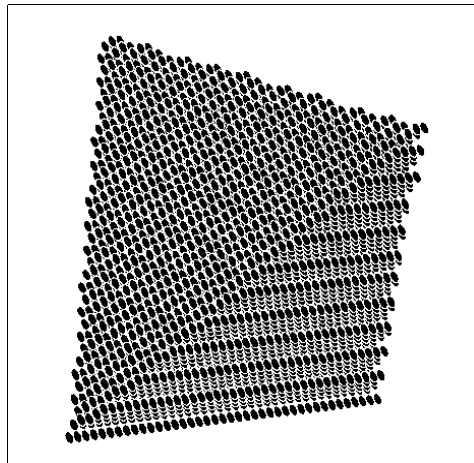


Abbildung 3.2:  
Tetraeder, aufgebaut aus 7530 Dipolen.

### 3.2.2 Lösungsansatz des Streuproblems in der DDA-Theorie

In diesem Abschnitt wird der Lösungsansatz des Streuproblems der DDA-Theorie kurz umrissen. Für eine ausführlichere Herleitung wird auf die im Folgenden angegebene Literatur verwiesen.

Die Polarisation eines jeden Dipols ( $P_i$ ) an der Position  $r_i$  im Target mit der Polarisierbarkeit ( $\alpha_i$ ) kann durch

$$P_i = \alpha_i \cdot E(r_i) \quad (3.25)$$

beschrieben werden.

Das gesamte auf ein Dipol wirkende elektrische Feld  $E(r_i)$  setzt sich aus dem elektrischen Feld der einfallenden Strahlung ( $E_{inc,i}$ )

$$E_{inc,i} = E_0 \exp(ik_0 \cdot r_i - i\omega t) \quad (3.26)$$

und dem Beitrag der anderen Dipole des Targets ( $E_{other,i}$ )

$$E_{other,i} = -\sum_{j \neq i} A_{ij} \cdot P_j \quad (3.27)$$

zusammen ( $k_0$ : Ausbreitungsvektor des elektrischen Feldes im Vakuum mit  $|k_0| = \omega/c$ , mit der Kreisfrequenz  $\omega = 2\pi\nu$  der einfallenden Strahlung).

Daraus folgt für das Streuproblem das lineare Gleichungssystem:

$$(\alpha_i)^{-1} P_i + \sum_{j \neq i} A_{ij} \cdot P_j = E_{inc,i} . \quad (3.28)$$

Da  $E_{inc,i}$  und  $P_i$  dreidimensionale Vektoren sind, ist die Matrix  $A_{ij}$  ein symmetrischer  $N \times N$  Bereich von  $3 \times 3$  Tensoren. Bei anisotropen Medien ist die Polarisierbarkeit  $\alpha_i$  ebenfalls ein  $3 \times 3$  Tensor. Das Produkt  $k_0 d$  beschreibt die elektromagnetische Reaktion („response“) des Dipolbereichs, d.h. den Phasenwechsel der Welle (im Vakuum) entsprechend dem Gitterabstand. Die Polarisierbarkeit  $\alpha_i$  wird für  $k_0 d \rightarrow 0$  durch die „Clausius-Mossotti“-Beziehung [Jackson, 2002]

$$\alpha_i^{(0)} \equiv \frac{3d^3}{4\pi} \left( \frac{m_i^2 - 1}{m_i^2 + 2} \right) \quad (3.29)$$

gegeben;  $m_i$  ist der Brechungsindex am Gitterpunkt  $i$ . Draine [1988] zeigte anhand des „Optischen Theorems“, dass bei einem endlichen Wert von  $k_0 d$  die Polarisierbarkeit eine „Strahlungs-Reaktions-Korrektur“ beinhalten muss. Draine and Goodman [1993] führten dazu die Korrekturen  $O[(k_0 d)^2]$  und  $O[(k_0 d)^3]$  ein (sog. „lattice dispersion relation“ Ansatz). Die Terme hängen vom komplexen Brechungsindex, der Ausbreitungsrichtung und der Polarisierung der einfallenden Strahlung ab [Draine and Goodman, 1993], [Flatau et al., 1993].

Das Streuproblem für eine Ansammlung von Dipolen wird durch das lineare Gleichungssystem (3.28) beschrieben und kann numerisch gelöst werden [Goodman et al., 1991].

### 3.3 Methoden der Probennahme und der Einzelpartikelanalyse

Die Abscheidung der Aerosolpartikel erfolgte mit zweistufigen Kaskadenimpaktoren, deren Aufbau und Abscheidecharakteristika bei *Weber* [1997] diskutiert werden. Bei einer Durchflussrate von 2 l/min betrugen die „Cut-off“-Durchmesser des Vorabscheiders für die hochauflösende rasterelektronenmikroskopische Analyse 25 µm und der Impaktorstufe 0,1 µm. Für die transmissionselektronenmikroskopische Analyse wurden auf der zweiten Impaktorstufe Partikel mit einem Durchmesser von 0,1-1,4 µm gesammelt.

Die Einzelpartikelanalyse wurde mit hochauflösender Rasterelektronenmikroskopie (HRSEM), Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) und energiedispersiver Röntgenmikroanalyse (EDX) durchgeführt. Für die hochauflösende Rasterelektronenmikroskopie wurde ein „PHILIPS XL 30 FEG“-Mikroskop der Firma Philips, ausgestattet mit einer Feldemissionskathode, verwendet. Das Mikroskop ermöglicht die Analyse von einzelnen Aerosolpartikeln bis hinunter zu einem Durchmesser von etwa 10 nm. Die Röntgenmikroanalyse wurde mit einem Si(Li)-Detektor (mit einem ultradünnen Fenster), der eine Analyse der Elemente ab einer Ordnungszahl von  $Z \geq 5$  erlaubt, durchgeführt. Die Grundlagen der Rasterelektronenmikroskopie und der Röntgenmikroanalyse werden ausführlich bei *Goldstein* [1994] besprochen. Die SEM-Untersuchungen wurden u.a. in Zusammenarbeit mit Herrn Dr. Martin Ebert durchgeführt.

Die transmissionselektronenmikroskopischen Untersuchungen kombiniert mit Röntgenmikroanalyse wurden an zwei Geräten Philips CM12 (Institut für Mineralogie) und Philips CM20 (Fachgebiet Strukturforschung) von Frau Dr. Gabriele Gorzawski durchgeführt. Durchschnittlich 5-10 % der untersuchten Partikel (abhängig von der Partikelgruppe) konnten durch Elektronenbeugung charakterisiert werden. Eine ausführliche Diskussion der Transmissionselektronenmikroskopie ist bei *Reimer* [1998] und *Williams and Carter* [1996] gegeben.

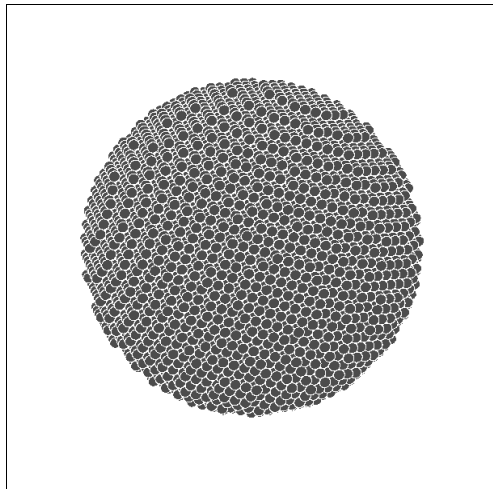
Die Aerosolpartikel wurden für die HRSEM-Untersuchungen direkt auf Glaskohlenstoffträger und für die TEM-Untersuchungen auf Kupfernetze gesammelt, die mit einer „Formvar“-Folie beschichtet sind. Aufgrund der geringen Partikelgröße und den leitenden Probenträgern ist eine direkte Untersuchung ohne vorherige Bedampfung möglich.

## 4 Genauigkeit und Limitierung des DDSCAT - Programms

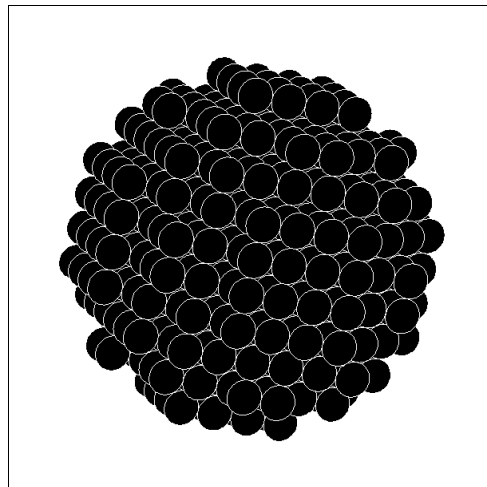
Die Genauigkeit der Berechnungen ebenso wie die Zeit bis zur Konvergenz des numerischen Lösungssystems des DDSCAT-Programms werden von der Dipolanzahl des Targets, der Targetgröße im Verhältnis zur Wellenlänge und dem Brechungsindex beeinflusst. Die Dipolanzahl bestimmt, wie gut die gewünschte Targetgeometrie angenähert wird. Weiterhin muss die Dipolgröße selbst im Verhältnis zur Targetgröße und zur Wellenlänge des einfallenden Lichts klein sein, um einen geringen Fehler der Berechnungen zu garantieren. Zusätzlich besteht eine Abhängigkeit des Fehlers vom Brechungsindex.

### 4.1 Genauigkeit in Abhängigkeit von der Dipolanzahl und der Wellenlänge

Wie gut ein Target an die gewünschte Partikelgeometrie angenähert wird, hängt wesentlich von der Dipolanzahl ab. Abbildung 4.1 zeigt dies am Beispiel zweier Kugeln mit 14 328 bzw. 552 Dipolen.



4.1a)



4.2b)

Abbildung 4.1:

Kugel ist aus a) 14 328 Dipolen und b) 552 Dipolen aufgebaut.

Die Dipolanzahl beeinflusst durch das Zusammenspiel von Dipolanzahl und Wellenlänge die Genauigkeit der Targetgeometrie und die Genauigkeit der Ergebnisse.

Wird das Streuverhalten eines Targets über einen Größenbereich untersucht, ändert sich die Dipolgröße für jeden betrachteten effektiven Radius ( $a_{eff}$ ) des Targets im Verhältnis zur Wellenlänge. Dies führt zu einer Betrachtung des Zusammenhangs zwischen der Dipol- und Targetgröße und der Wellenlänge, auch in Abhängigkeit vom komplexen Brechungsindex  $m$

(mit  $m = n - ik$ ). Das Kriterium für einen geringen Fehler der Berechnungen ist, dass die Dipolgröße  $d$  nicht nur klein im Vergleich zur Wellenlänge im Vakuum ( $\lambda$ ) sondern auch zur Wellenlänge innerhalb des Targetmaterials sein muss. Diese Forderung wird durch die Beziehung

$$|m| kd < c \quad (4.1)$$

ausgedrückt (mit  $k \equiv 2\pi/\lambda$  und  $c$ , einer Konstanten, die von der gewünschten Genauigkeit abhängt). Für eine Abweichung von wenigen Prozent geben *Draine and Goodman* [1993] und *Draine and Flatau* [1994] einen Wert zwischen 0,5 und 1 für  $c$  an. Das Volumen  $V$  eines Targets wird aus der Dipolanzahl  $N$  und der Dipolgröße  $d$  berechnet:

$$V = Nd^3. \quad (4.2)$$

Der effektive Radius  $a_{eff}$  einer volumengleichen Kugel ist durch

$$a_{eff} = \left( \frac{3V}{4\pi} \right)^{1/3} \quad (4.3)$$

gegeben.

Der Größenparameter ist definiert als:

$$x \equiv ka_{eff} = \frac{2\pi a_{eff}}{\lambda}. \quad (4.4)$$

Aus den Gleichungen 4.2-4.3 ergibt sich die Beziehung

$$N \geq \frac{4\pi}{3} (ka_{eff})^3 |m^3| c^{-3}, \quad (4.5)$$

zur Berechnung der Mindestanzahl an Dipolen für gegebene Brechungsindizes, Wellenlänge und effektive Radien eines Targets [*Draine*, 1988].

Die sich aus Gleichung (4.5) ergebenden Minstdipolanzahlen, bzw. die maximalen effektiven Radien ( $a_{eff,max.}$ ) bei einem Brechungsindex von  $m = 1,56 - 0,47i$  für einen gegebenen Größenparameter  $x$  bei einer Wellenlänge von 0,3  $\mu\text{m}$ , 0,55  $\mu\text{m}$  und 1  $\mu\text{m}$  sind in Tabelle 4.1 gegeben.

Tabelle 4.1:

Mindestdipolanzahl  $N_{min}$  und maximale effektive Radien ( $a_{eff,max.}$ ) bei  $\lambda = 0,3 \mu\text{m}$ ,  $0,55 \mu\text{m}$  und  $1 \mu\text{m}$ , einem gegebenen Größenparameter  $x$  und  $c = 0,5$ . Grau unterlegt ist der in den Berechnungen überwiegend berücksichtigte Radienbereich von ca.  $0,1$  bis  $1 \mu\text{m}$ .

$x$	$N_{min}$ mit $c = 0,5$	$a_{eff,max.} [\mu\text{m}]$ bei $\lambda = 0,3 \mu\text{m}$	$a_{eff,max.} [\mu\text{m}]$ bei $\lambda = 0,55 \mu\text{m}$	$a_{eff,max.} [\mu\text{m}]$ bei $\lambda = 1 \mu\text{m}$
0,1	0,01	0,005	0,01	0,02
0,2	0,12	0,010	0,02	0,03
0,3	0,39	0,014	0,03	0,05
0,4	0,9	0,019	0,04	0,06
0,5	1,8	0,024	0,04	0,08
0,6	3,1	0,029	0,05	0,10
0,7	4,9	0,033	0,06	0,11
0,8	7	0,038	0,07	0,13
0,9	10	0,043	0,08	0,14
1	14	0,048	0,09	0,16
2	115	0,095	0,18	0,32
3	388	0,143	0,26	0,48
4	920	0,191	0,35	0,64
5	1 797	0,239	0,44	0,80
6	3 106	0,286	0,53	0,95
7	4 932	0,334	0,61	1,11
8	7 362	0,382	0,7	1,27
9	10 483	0,430	0,79	1,43
10	14 380	0,477	0,88	1,59
11	19 139	0,525	0,96	1,75
12	24 848	0,573	1,05	1,91
13	31 592	0,621	1,14	2,07
14	39 458	0,668	1,23	2,23
15	48 531	0,716	1,31	2,39
16	58 899	0,764	1,4	2,55
17	70 647	0,812	1,49	2,71
18	83 862	0,859	1,58	2,86
19	98 630	0,907	1,66	3,02
20	115 037	0,955	1,75	3,18
21	133 170	1,003	1,84	3,34

Zur Veranschaulichung der Limitierung des DDSCAT-Programms für „große“ Targets im Vergleich zur Wellenlänge, ist in Abbildung 4.2 die Einfachstreuquerschnitt ( $\sigma$ ) in Abhängigkeit des Größenparameters  $x$  gegeben. Betrachtet werden zwei kugelförmige Targets mit 14 328 bzw. 65 752 Dipolen im Vergleich zu einer volumengleichen Kugel, berechnet mit dem Mie-Programm „bhmie“ [Draine, 1990]. Deutlich zu sehen ist, dass die Abweichung der DDSCAT-Ergebnisse zur Mie-Berechnung für das Target mit 14 328 Dipolen schon deutlich

früher einsetzt (bei einem  $x = 11,4$  im Gegensatz zu  $x = 22,8$ ) und auch schneller ansteigt als für das Target bestehend aus 65 752 Dipolen.

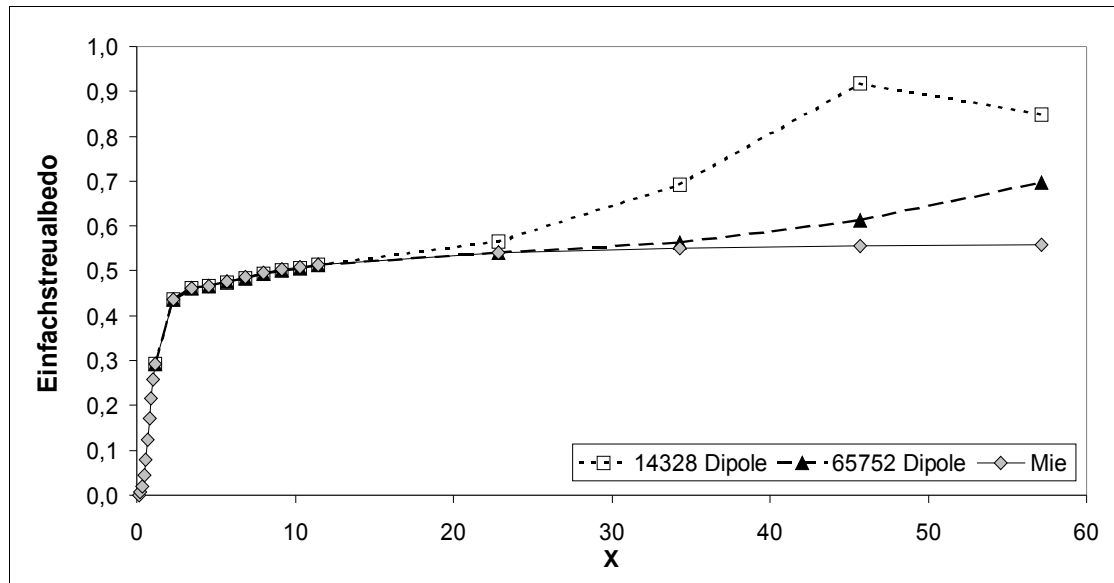
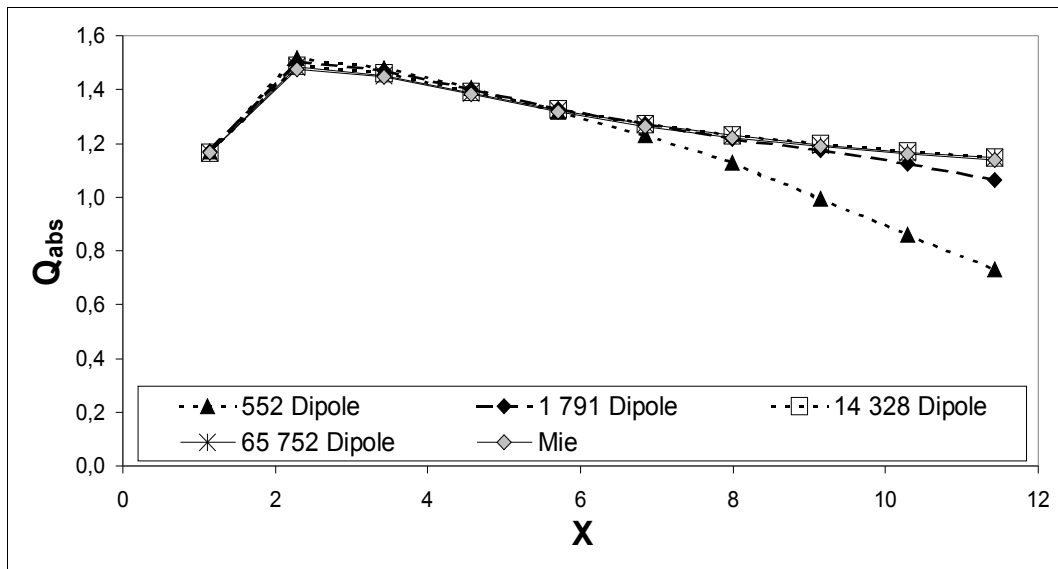


Abbildung 4.2:

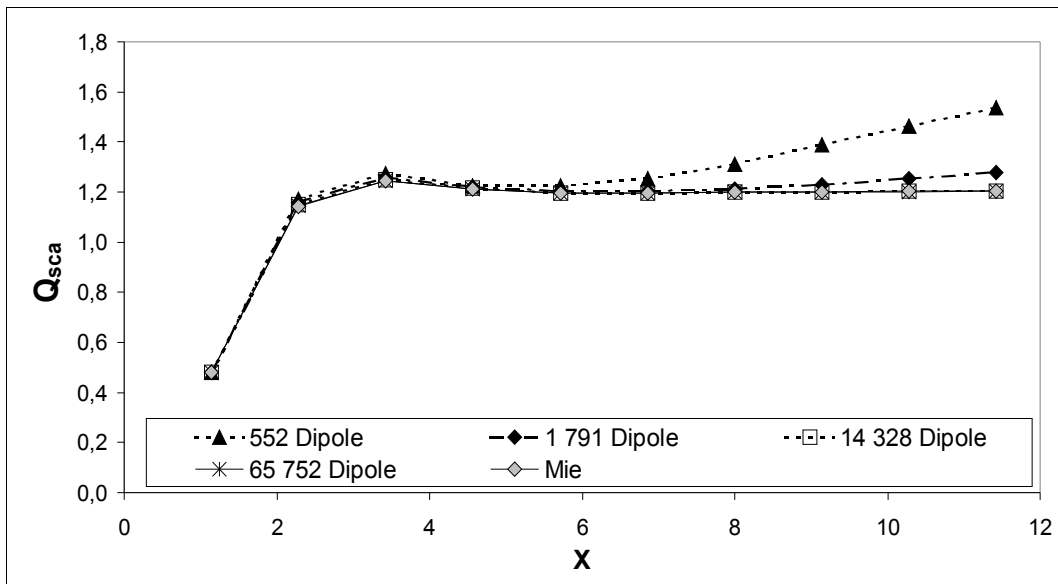
Einfachstreueralbedo in Abhängigkeit des Größenparameters ( $x$ ) für zwei Targets mit einem Brechungsindex von  $m = 1,56 - 0,47i$  der DDA-Methode (14 328 und 65 752 Dipole) und der Mie-Theorie (Mie).

Mit zunehmendem Größenparameter  $x$  divergieren die Werte für niedrigere Dipolanzen deutlich von denen der Mie-Rechnung. Bei der Betrachtung der Absorptionseffizienzfaktoren (Abb. 4.3a) und Streueffizienzfaktoren (Abb. 4.3b) zeigt sich, dass die gröbere Struktur des Targets zu einer Unterbewertung der Absorption und Überschätzung der Streuung und damit zu einer erhöhten Einfachstreueralbedo führt (Abb. 4.2).

Die Abbildungen 4.3a und b zeigen zudem die gute Übereinstimmung der DDA- mit den Mie-Ergebnissen für den im weiteren betrachteten Größenbereich von  $x = 1,1 - 11,4$  (entspricht Durchmessern von  $d = 0,2 - 2 \mu\text{m}$ ) bei einer Minstdipolanzenzahl von 14 328 Dipolen. Die Abweichungen des Absorptionseffizienzfaktors zwischen den DDA- und Mie-Berechnungen betragen für ein Target bestehend aus 14 328 Dipolen -0,3 bis -0,8 %, für ein Target mit 552 Dipolen hingegen 0,4 bis -36 %. Für den Streueffizienzfaktor ergibt sich ein ähnliches Bild. Für ein Target bestehend aus 14 328 Dipolen ergibt sich eine relative Differenz von 0,5 %, für ein Target mit 552 Dipolen weichen die Berechnungen mit bis zu 28 % deutlich von den Ergebnissen der Mie-Berechnungen ab.



4.3a)



4.3b)

Abbildung 4.3:

a) Absorptionseffizienzfaktor ( $Q_{abs}$ ) und b) Streueffizienzfaktor ( $Q_{sca}$ ) für verschiedene Dipolanzahlen eines kugelförmigen Targets ( $m = 1,56-0,47i$ ) in Abhängigkeit vom Größenparameter  $x$ .



## 4.2 Limitierung aufgrund des Brechungsindex in Abhängigkeit von der Targetgröße und Dipolanzahl

*Draine* [1988] weist auf eine starke Abhängigkeit des Fehlers vom Brechungsindex  $m$  hin. Diese Abhängigkeit steht in engem Zusammenhang mit dem Kriterium, dass die Dipolgröße im Vergleich zur Targetgröße klein sein muss, um diese ausreichend gut zu beschreiben. Leider ist dieses Kriterium nicht genau definiert. Im Bereich  $|m-1| \rightarrow \infty$  wird das Innere eines Targets komplett von der einfallenden Strahlung abgeschirmt, die in der Oberflächenschicht absorbiert wird. Dies führt zu einer Überbewertung der Absorption [*Draine and Goodman*, 1993]. Es zeigt sich im Bereich  $kd \rightarrow 0$ , dass die Polarisation, d.h. die Absorption, in der Oberflächenschicht zu groß ist, was zu einer Überbewertung der Absorption führt. Diese Überschätzung ist proportional zum Anteil  $\sim N^{-1/3}$  des gesamten Volumens der Oberflächenschicht. Daraus folgt, dass für Brechungsindizes, für die sowohl  $|m| \gg 1$  als auch  $|m|kd \ll 1$  gilt, eine „schwerwiegende“ Überschätzung der Absorption auftritt.

Um diese Überbewertung zu minimieren, muss neben einer Erhöhung der Dipolanzahl (siehe auch Kapitel 4.1) eine Limitierung des Brechungsindex auf

$$|m - 1| < 2 \tag{4.6}$$

eingehalten werden [*Draine*, 2000].

Zur Verdeutlichung der Abhängigkeit des Fehlers vom Brechungsindex, auch in Zusammenhang mit der Dipolanzahl, wurde für Kugeln mit einer Dipolanzahl von 552, 14 328 und 65 752 und einem Brechungsindex von  $m = 1,56-0,47i$  und  $2,0-1,0i$  für einen Größenbereich von  $d = 0,02-2 \mu\text{m}$  bei einer Wellenlänge von  $0,55 \mu\text{m}$  der Extinktions- und Streueffizienzfaktor berechnet. In Abbildung 4.3 (vorheriges Kapitel) und Abbildung 4.4 sind die Streueffizienzfaktoren ( $Q_{sca}$ ) als Funktion des Targetdurchmessers für die beiden Brechungsindizes zu sehen. Für einen Brechungsindex von  $m = 2,0-1,0i$  ist die Abweichung für verschiedene Dipolanzahlen einer Kugel für größere Durchmesser erheblich größer als bei einem Brechungsindex von  $m = 1,56-0,47i$ . Der Streueffizienzfaktor wächst bei einer Dipolanzahl von 552 für einen Brechungsindex von  $m = 1,56-0,47i$  auf 1,5, für  $m = 2,0-1,0i$  aber auf 3,9, während er für eine Dipolanzahl von 6 572 bei 1,2 bzw. 1,35 liegt.

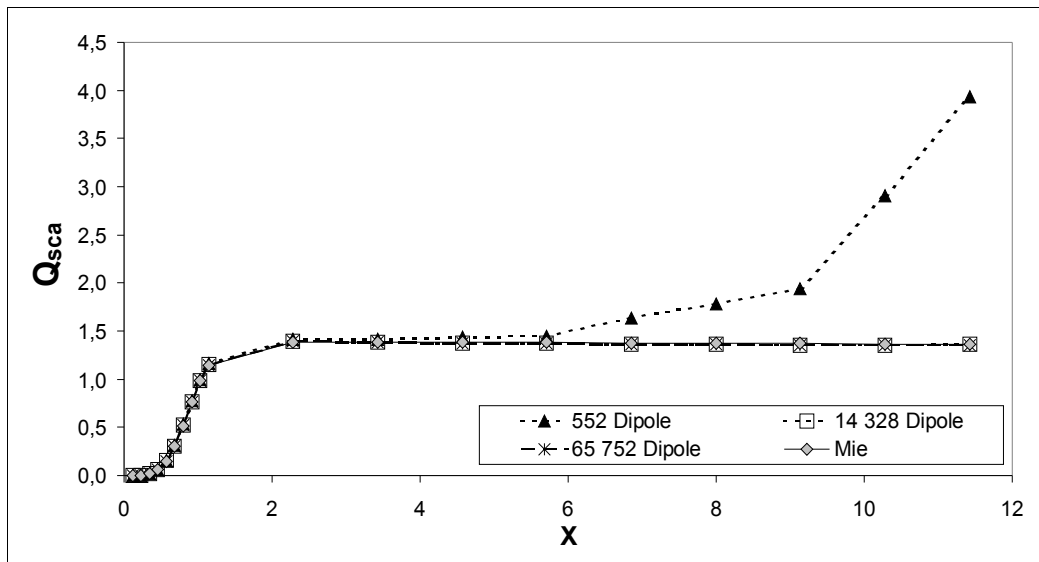


Abbildung 4.4:

Streueffizienzfaktor ( $Q_{sca}$ ) in Abhängigkeit des Größenparameters  $x$  für kugelförmige Targets (552-65775 Dipolen) mit dem Brechungsindex  $m = 2,0-1,0i$ .

### 4.3 Vergleich der DDA - Methode mit der Mie - Theorie für homogene Kugeln und Kugelschalenmodelle

Um die oben aufgezeigten Limitierungen des DDSCAT-Algorithmus zu verdeutlichen und die Anwendbarkeit für die weiteren Berechnungen zu überprüfen, wurden Vergleichsrechnungen mit den Mie-Algorithmen „bhmie“ und „bhcoat“ durchgeführt. Das hierzu verwendete Fortran-Programm DDSCAT (Version 5a9) wurde von *Draine and Flatau* [1994] und *Draine and Flatau* [1998] entwickelt. Zum Vergleich wurden die optischen Eigenschaften homogener Kugeln und Kugelschalenmodelle gleichen Volumens basierend auf der Mie-Theorie mit den Programmen „bhmie“ und „bhcoat“ von *Draine* [1990] und *Joseph* [1992] nach *Bohren and Huffman* [1983] berechnet.

Die Extinktions- ( $Q_{ext}$ ), Absorptions- ( $Q_{abs}$ ) und Streueffizienzfaktoren ( $Q_{sca}$ ) werden mit dem DDSCAT-Programm einzeln berechnet. Aufgrund ihrer Definitionen (Gleichungen 3.21 und 3.22) müssen die Effizienzfaktoren die Bedingung  $Q_{ext} = Q_{abs} + Q_{sca}$  erfüllen. Ein Vergleich der Extinktionseffizienzfaktoren, die mit dem DDSCAT-Programm bzw. die aus den Absorptions- und Streueffizienzfaktoren berechnet wurden, zeigt eine Abweichung der Werte von maximal  $\pm 0,03$ .

Für homogene Kugeln wurden die Extinktionseffizienzfaktoren ( $Q_{ext}$ ) für Targets mit einem Durchmesser von 0,2 bis 2  $\mu\text{m}$  und sechs verschiedenen Brechungsindizes (zwischen  $m = 1,5-0,35i$  und  $2,0-1,0i$ ; [Horvath, 1993]) sowohl mit dem DDA-Algorithmus als auch dem Mie-Programm „bhmie“ berechnet. Ein Vergleich für Targets mit einer Kern-Mantel-

Struktur wurde im Vergleich zum Mie-Programm „bhcoat“ für Rußvolumenanteile zwischen 10 und 90 % durchgeführt. Als Komponenten dieses Schalenmodells wurden die beiden Komponenten Ruß ( $m = 1,56-0,47i$ ) und Ammoniumsulfat ( $m = 1,53-0,0i$ ) verwendet.

Die Abweichungen der DDSCAT-Ergebnisse ( $Q_{ext}$ ) im Vergleich zu denen des „bhmie“-Programms für homogene Kugeln ist kleiner als  $\pm 2$  %, siehe Abbildung 4.5. Dies stimmt gut mit den Resultaten von *Draine and Flatau* [1994] für homogene Kugeln überein. Für einen maximalen Brechungsindex von  $2,0-1,0i$  bestimmten sie eine Differenz von  $\sim 4$  % für die Absorptionseffizienz und  $\sim 1$  % für die Streueffizienz.

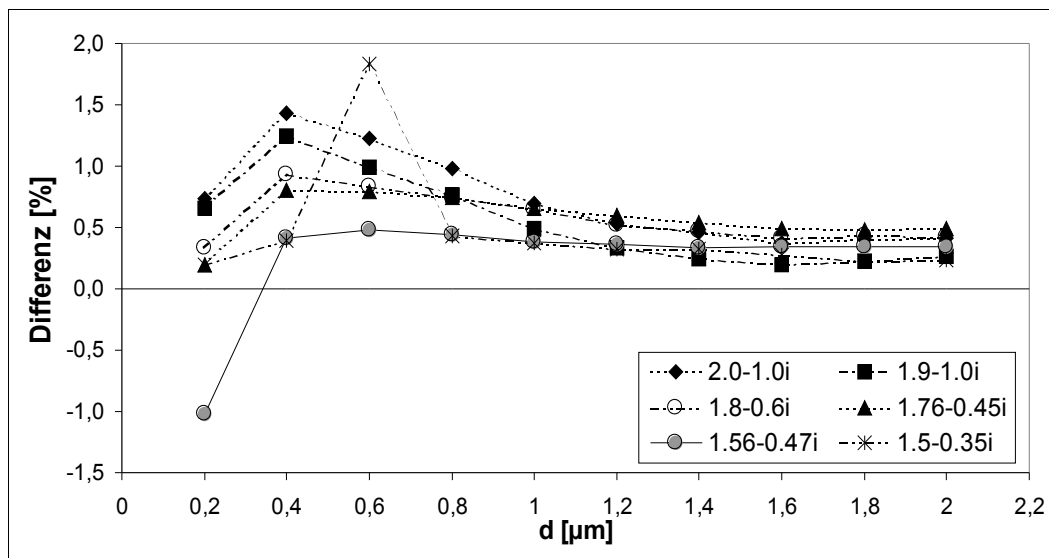


Abbildung 4.5:

Relative Differenzen des Extinktionseffizienzfaktors ( $Q_{ext}$ ) zwischen den Ergebnissen des DDSCAT- und „bhmie“-Programms für homogene Kugeln (33552 Dipole) mit unterschiedlichem Brechungsindex.

Für Kugeln mit einem Rußmantel und Ammoniumsulfatkern ist die Abweichung für  $Q_{ext}$  zwischen DDSCAT und „bhcoat“ kleiner als  $\pm 2$  %, für einen Rußkern und einem Ammoniumsulfatmantel ist die Abweichung mit  $\pm 5$  % höher (Tab. 4.2).

Tabelle 4.2:

Maximale Differenzen des Extinktionseffizienzfaktors ( $Q_{ext}$ ) zwischen dem DDSCAT- und „bcoat“-Programm für Targets (33552 Dipole) des Kugelschalenmodells für Rußvolumenanteile zwischen 10 und 90 %.

Rußvolumenanteil	maximale relative Differenz des Extinktionseffizienzfaktors	
	Ruß als Kern	Ruß als Mantel
10 %	- 4,4 %	- 1,3 %
20 %	- 5,1 %	- 2,0 %
30 %	- 5,2 %	- 1,0 %
50 %	- 0,8 %	- 1,0 %
70 %	- 0,4 %	- 1,0 %
80 %	- 0,5 %	- 0,6 %
90 %	- 0,4 %	- 0,5 %

Aufgrund dieser geringen Abweichungen (Abb. 4.5 und Tab. 4.2) und den vergleichbaren Ergebnissen von *Draine and Flatau* [1994], verwenden wir das DDSCAT-Programm im weiteren für komplexere Geometrien und heterogen aufgebaute Partikel.

#### 4.4 Verwendete Parameter des DDSCAT - Algorithmus

Die DDA-Methode wurde in dieser Arbeit zur Berechnung der Streueigenschaften inhomogener Targets, deren Größe vergleichbar der Wellenlänge des einfallenden Lichts ist, verwendet.

Die Dipolanzahl eines Targets ist grundsätzlich nur durch die Kapazität des Computers begrenzt. Die Dipolanzahl liegt bei diesen Rechnungen zwischen 2 000 und 125 000, die maximale Anzahl in eine Raumrichtung wurde auf 50 Dipole beschränkt.

Eine zufällige Orientierung des Targets zum einfallenden Licht wird durch Rotation desselben in 27 verschiedene Azimut und Deklinationen gewährleistet. Die Orientierung wird in einem kartesischen Koordinatensystem beschrieben, in dem das einfallende Licht parallel zur x-Achse verläuft und parallel zur x-y, bzw. x-z-Ebene polarisiert ist. Die Streurichtung wird durch den Streuwinkel (30 Winkel zwischen 0° und 180°) und die Streuebene (30 Ebenen zwischen der x-y und x-z-Ebene) beschrieben. Zur Berechnung der Streuung werden für jeden einzelnen Streuwinkel Werte für 61 verschiedene Streuebenen und für jede Streuebene Werte von 26 Streuwinkeln in dieser Ebene berechnet.

## 4.5 Betrachtungen zur Darstellung der Ergebnisse und zur Normierung

In diesem Kapitel werden an exemplarischen Beispielen Darstellungsmöglichkeiten der Rechenresultate aufgezeigt. Da die Ergebnisse für Vergleiche normiert werden müssen, wird besprochen, worauf dabei zu achten ist.

Zu variierende Parameter in den Rechnungen sind: Größe, Morphologie, Rußgehalt, d.h. Brechungsindex, und Mischungszustand. Sie gehen jeweils in nichtlinearer Weise in die erhaltenen Extinktions-, Absorptions- und Streueffizienzfaktoren bzw. die Einfachstreualbedo ein. In den hier folgenden graphischen Darstellungen werden Resultate gegen den Partikeldurchmesser relativ zu den jeweils gewählten Referenzwerten aufgetragen. Die dabei gefundenen kleinsten und größten Abweichungen wurden zur Zusammenfassung in die entsprechenden Tabellen eingetragen. Zur Straffung werden Differenzen nur dann graphisch dargestellt, wenn die Werte für verschiedene Targetdurchmesser variieren.

Die relativen Differenzen werden gemäß der Formel

$$\left( \frac{DDSCAT - \text{Referenz}}{\text{Referenz}} \right) \cdot 100 \text{ [\%]} \quad (4.7)$$

berechnet.

### 4.5.1 Unterschiedliche Morphologie des Referenztargets

Die Normierung erfolgte meistens mit einem kugelförmigen Target als Referenz. Da die Maxwell'schen Gleichungen das Streuproblem eines kugelförmigen Targets exakt lösen, werden zur Berechnung der optischen Eigenschaften Aerosolpartikel typischerweise als Kugel angenommen. Als Anlehnung an die mit der Mie-Theorie berechneten optischen Eigenschaften einer Kugel wird zur Beschreibung des Einflusses verschiedener Morphologien auf die optischen Eigenschaften von Partikeln (Kapitel 7.1.1) die Kugelform als Referenz verwendet.

In einzelnen Fällen wird von der Kugel als Referenzform abgewichen. Dies ist bei der Betrachtung des Rußgehaltes (Kapitel 7.2) und des Mischungszustandes (Kapitel 7.3) in Kombination mit der Targetmorphologie auf die optischen Eigenschaften der Fall. Dort wird die Würfel- bzw. Ellipsoidform als Referenz angenommen.

Ein ausführlicher Vergleich der unterschiedlichen Normierungsmöglichkeiten für die optischen Parameter Einfachstreualbedo, Extinktionseffizienzfaktor, Absorptionseffizienzfaktor und Streueffizienzfaktor ist im Anhang in Tabelle A 4.1 gegeben.

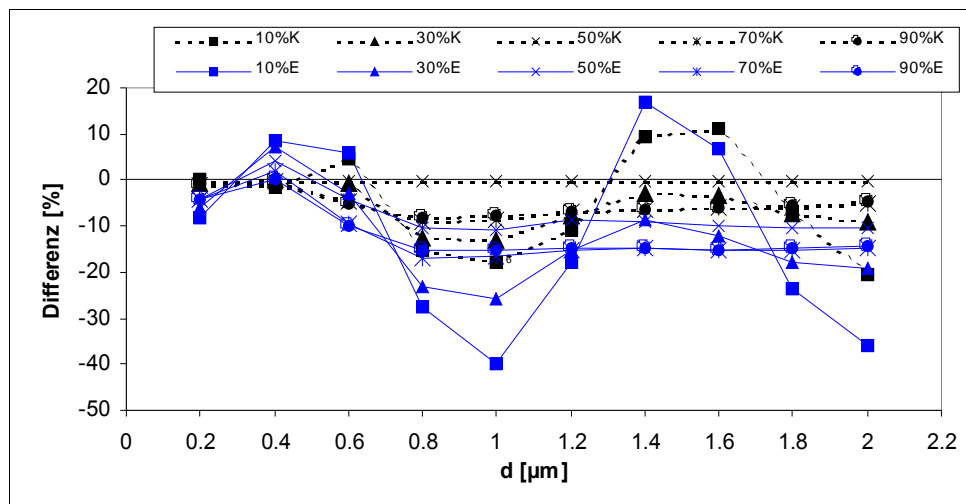
In Tabelle 4.3 werden die Targetmorphologien Kugel, Würfel und Ellipsoid (Achsenverhältnis 5:4:4) als Referenzen für die Normierung der Einfachstreualbedo von „homogenen“-Targets (Rußgehalt von 0-100 %) verwendet. In Abbildung 4.6 sind zusätzlich die Differenzen zwischen den Extinktionseffizienzfaktoren für die Normierung mit der Kugelform (a) und der Würfelform (b) für die Morphologien Kugel, Würfel und Ellipsoid mit Rußgehalten von 10-90 % in Abhängigkeit des Targetdurchmessers gegeben. Die Differenzen zwischen zwei Targetmorphologien weichen bei unterschiedlicher Normierung mit jeder Targetform – unabhängig von geringen Rundungsfehlern – voneinander ab. Dies kommt daher, dass ein bestimmter absoluter Differenzwert bei einem kleineren Referenzwert eine höhere prozentuale Differenz bedeutet als bei einem größeren Referenzwert.

Aus Tabelle 4.3 geht deutlich hervor, dass die Auswahl der Referenzmorphologie bei Targets mit einem Rußgehalt von 10-30 % einen großen Einfluss auf die Größe der Differenzen zwischen den optischen Parametern hat. Für die Kugelform als Referenz sind die Abweichungen der Morphologien Würfel und Ellipsoid mit  $-12/+14$  % gegenüber  $-17/+28$  % am geringsten. Für Rußgehalte größer 50 % betragen die Abweichungen zwischen den Einfachstreualbedo der drei Targetmorphologien 7 %. Die Abbildung 4.6 zeigt die Differenzen in Abhängigkeit des Targetdurchmessers. Ab einem Rußgehalt von 50 % sind die Differenzen für Durchmesser größer  $0,8 \mu\text{m}$  nahezu konstant. Für geringere Rußgehalte variieren die Differenzen deutlich in Abhängigkeit des Targetdurchmessers.

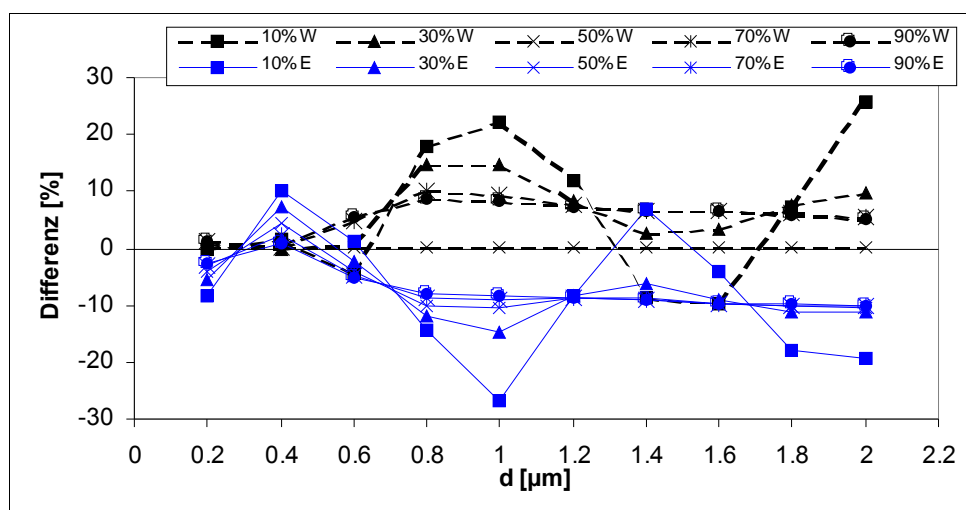
Tabelle 4.3:

Größte und kleinste Werte der relativen Differenzen [%] der Einfachstreualbedo für verschiedene Targetmorphologien. Die Normierung für „homogene“-Targets mit einem Rußgehalt zwischen 0 % und 100 % erfolgt mit den unterschiedlichen Targetformen als Referenz.

Rußgehalt	Referenz: Kugel		Referenz: Würfel		Referenz: Ellipsoid	
	Würfel	Ellipsoid	Kugel	Ellipsoid	Kugel	Würfel
0 %	0	0	0	0	0	0
10 %	-8 / +14	-12 / +13	-12 / +9	-22 / +20	-12 / +14	-17 / +28
30 %	-2 / +10	-9 / +4	-9 / +3	-17 / +6	-4 / +10	-6 / +21
50 %	0	-6 / +1	0	-6 / +1	-1 / +7	-1 / +7
70 %	-4 / +3	-6 / +1	-3 / +4	-7 / 0	-1 / +7	0 / +7
90 %	-5 / +1	-6 / +1	-1 / +5	-4 / 0	-1 / +7	0 / +4
100 %	-5 / +1	-7 / +1	-1 / +5	-3 / 0	-1 / +7	0 / +3



4.6a)



4.6b)

Abbildung 4.6:

Differenz [%] zwischen den Extinktionseffizienzfaktoren für Targets mit unterschiedlicher Morphologie (K: Kugel, W: Würfel, E: Ellipsoid) und unterschiedlichem Rußgehalte (10-90 %) in Abhängigkeit des Targetdurchmessers ( $d$ ).

a) Normierung mit der Kugelform. b) Normierung mit der Würfelform.

#### 4.5.2 Unterschiedliche Mischungszustände des Referenztargets

Mit Programmen, basierend auf der Mie-Theorie, können sowohl homogene Kugeln als auch Kern-Mantel-Strukturen berechnet werden. Dies sind deshalb auch die einzigen internen Mischungszustände die zur Berechnung der optischen Eigenschaften in Aerosolmodelle eingearbeitet wurden (z.B. *Fassi-Fihri et al. [1997]*). In Klimamodellen hingegen werden nur homogen interne Mischungen von Partikel berücksichtigt (z.B. *Taylor and Penner [1994]*). Da in der vorliegenden Arbeit die Bedeutung des Mischungszustandes auf die optischen Eigenschaften intern gemischter Partikel untersucht wird, wurde ein homogenes Target als Referenz verwendet. Um den Einfluss der Wahl des Mischungszustandes als Referenz zu

verdeutlichen, werden verschiedene Normierungen mit den Mischungszuständen „Homogen“, „Rußkern“ und „Rußmantel“ durchgeführt.

Ein ausführlicher Vergleich der unterschiedlichen Normierungsmöglichkeiten für die optischen Parameter Einfachstreualbedo, Extinktionseffizienzfaktor, Absorptionseffizienzfaktor und Streueffizienzfaktor ist im Anhang in Tabelle A 4.1 gegeben. In Tabelle 4.4 sind die volumengemittelten Brechungsindizes für unterschiedliche Rußgehalte (0 %-100 %) eines Targets aufgeführt.

Tabelle 4.4:  
Brechungsindizes homogener, volumengemittelter  
Targets mit unterschiedlichem Rußgehalt.

Brechungsindex	Rußgehalt
1,53 – 0,00 <i>i</i>	0 %
1,53 - 0,05 <i>i</i>	10 %
1,54 - 0,14 <i>i</i>	30 %
1,55 - 0,24 <i>i</i>	50 %
1,55 - 0,33 <i>i</i>	70 %
1,56 - 0,42 <i>i</i>	90 %
1,56 - 0,47 <i>i</i>	100 %

In Tabelle 4.5 sind die minimalen und maximalen Differenzen der Einfachstreualbedo für unterschiedliche Normierungen für die Mischungszustände „Rußmantel“, „Rußkern“ und „Homogen“ für ein kugelförmiges Target mit Rußgehalten von 10 % bis 90 % gegeben. In Abbildung 4.7 sind für einen Rußgehalt von 30 % die Differenzen zwischen den Mischungszuständen mit unterschiedlicher Normierung in Abhängigkeit des Targetdurchmessers dargestellt. Die Größe der relativen Differenzen hängt deutlich vom Mischungszustand des Referenztargets ab und variiert in Abhängigkeit des Targetdurchmessers erheblich. Die beiden Mischungszustände „Rußmantel“ und „Rußkern“ zeigten deutlich höhere Abweichungen zwischen den Einfachstreualbedo (-23/+15 % bzw. -13/+30 %) als im Vergleich zu einem „Homogenen“-Target (-3/+19 % bzw. -8/+12 %). Auch diese Tabelle zeigt, dass für Targets mit hohen Rußgehalten (z.B. 90 %) die Differenzen der Einfachstreualbedo aufgrund unterschiedlicher Normierung auf 11 % sinken.



Tabelle 4.5:

Größte und kleinste Werte der relativen Differenzen [%] der Einfachstreuabedo zwischen Targets mit unterschiedlichem Mischungszustand. Die unterschiedliche Normierung für kugelförmige Targets (Rußgehalt von 10 % bis 90 %) erfolgt für die Mischungszuständen „Rußmantel“, „Rußkern“ und „Homogen“.

Rußgehalt	Referenz: Rußmantel		Referenz: Rußkern		Referenz: Homogen	
	Rußkern	Homogen	Rußmantel	Homogen	Rußmantel	Rußkern
10 %	-3 / +29	-15 / +5	-23 / +3	-28 / +8	-4 / +18	-7 / +39
30 %	-14 / +32	-14 / -4	-24 / +16	-27 / +7	+4 / +16	-6 / +38
50 %	-23 / +15	-16 / +4	-13 / +30	-11 / +9	-3 / +19	-8 / +12
70 %	-17 / 0	-12 / +4	0 / +21	-2 / +7	-3 / +14	-6 / +2
90 %	-8 / 0	-7 / 0	0 / +9	-3 / +9	-1 / +6	-8 / +1

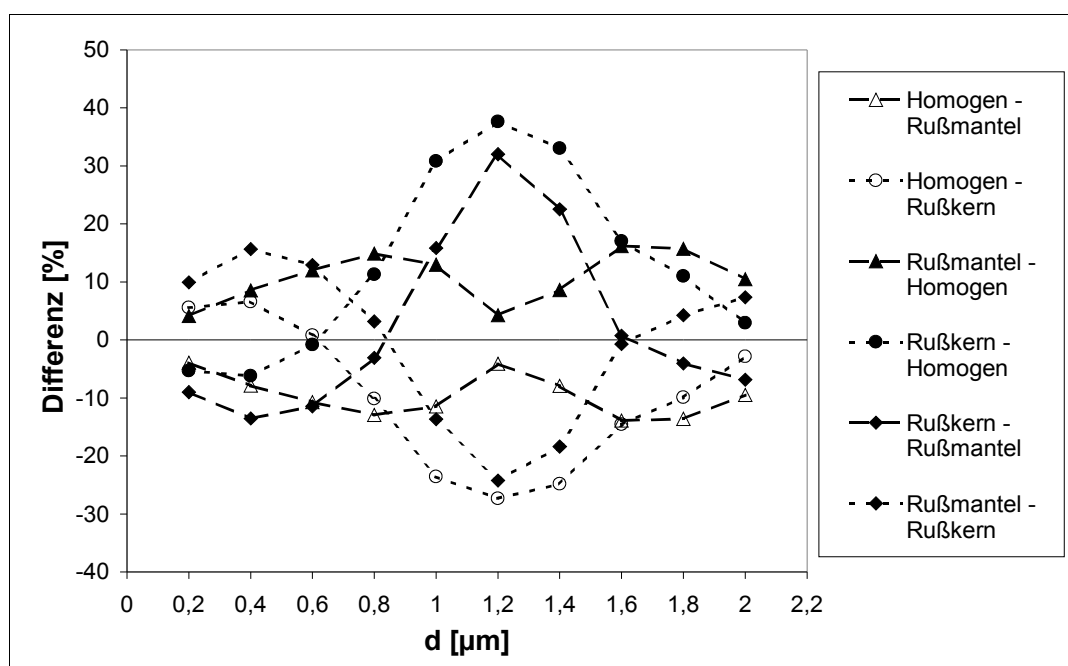


Abbildung 4.7:

Relative Differenzen [%] zwischen den Einfachstreuabedo für kugelförmige Targets mit den Mischungszuständen „Homogen“, „Rußmantel“ und „Rußkern“ und einem Rußgehalt von 30 %. Das jeweilige Referenztarget wird in der Legende zuerst genannt.

#### 4.5.3 Unterschiedliche Rußgehalte (d.h. Brechungsindizes des Referenz-targets)

Bei der Bewertung der relativen Differenzen in Abhängigkeit des Rußgehaltes für verschiedene Morphologien oder Mischungszustände ist die Wahl des Brechungsindex (Voraussetzung: homogenes Referenztarget) von entscheidender Bedeutung. Die Grenzfälle für Brechungsindizes sind bei den Betrachtungen in dieser Arbeit die Brechungsindizes von Ruß bzw. Ammoniumsulfat. Um den Einfluss verschiedener Morphologien und Mischungszustände in Abhängigkeit des Rußgehaltes zu untersuchen, wurde zur Bewertung ein homogenes Target mit volumengemitteltem Brechungsindex als Referenz verwendet. Zur

Verdeutlichung der Wahl des Referenztargets werden unterschiedliche Normierungen am Beispiel eines „Rußmantel“-Targets, „Rußkern“-Targets und eines „Homogenen“-Targets mit unterschiedlichen Rußgehalten durchgeführt.

In Tabelle 4.6 sind die Differenzen zwischen den Werten der Einfachstreualbedo für unterschiedliche Normierungen mit einem Rußtarget, Ammoniumsulfattarget und „homogenem“ Target als Referenzen jeweils in Kugelform aufgeführt. Der Rußgehalt der Targets liegt zwischen 10 % und 90 %. Die Mischungszustände „Rußmantel“ und „Rußkern“ werden zusätzlich zu „homogenen“ Targets betrachtet. Bei einer Normierung mit einem Rußtarget nehmen die Differenzen mit zunehmendem Rußgehalt des Targets deutlich ab. Die Differenzen sind unabhängig vom Mischungszustand für Rußgehalte größer 70 % sehr gering. Umgekehrt nehmen die Differenzen bei einer Normierung mit einem Ammoniumsulfattarget mit zunehmendem Rußgehalt drastisch zu. Bei dieser Normierung wirken sich schon geringe Rußgehalte (10 % Ruß) in einer deutlich niedrigeren Einfachstreualbedo (Differenzen von bis zu -45 %) gegenüber einem reinen Ammoniumsulfattarget aus. Geringe Abweichungen des Brechungsindex zu einem reinen Rußtarget (z.B. 90 % Rußgehalt) wirken sich hingegen kaum aus (Differenzen bis zu 8 %). Die geringsten Differenzen treten für die Mischungszustände „Rußmantel“ und „Rußkern“ auf, wenn sie gegen ein „homogenes“ Target mit volumengemitteltem Brechungsindex normiert werden. Auch hier nehmen die Differenzen zwischen den Einfachstreualbedo mit zunehmendem Rußgehalt ab. Für Targets mit Rußgehalten größer 70 % sind die Differenzen für eine Normierung mit einem „homogenen“ Target bzw. Rußtarget nahezu identisch.

In Abbildung 4.8 sind die Differenzen zwischen den Einfachstreualbedo für Targets mit 50 Vol.-% Ruß und den Mischungszuständen „Rußmantel“ und „Rußkern“ im Verhältnis zu Ruß-, Ammoniumsulfat- und „homogenem“ Target in Abhängigkeit des Targetdurchmessers dargestellt. Mit zunehmendem Targetdurchmesser nehmen die Differenzen zwischen den Einfachstreualbedo der verschiedenen Targets tendenziell ab. Dies kann dazu führen, dass die Wahl des Brechungsindex des Referenztargets in Abhängigkeit des Targetdurchmessers bei gegebenem Rußgehalt unterschiedlich ausfallen kann. Bei dem Beispiel in Abbildung 4.8 sind die Differenzen für „Rußmantel“-Target als auch „Rußkern“-Targets mit  $d < 1 \mu\text{m}$  für ein „Homogenes“-Referenztarget am geringsten, für Durchmesser  $d > 1 \mu\text{m}$  hingegen für ein Rußtarget. Bei der Auswahl des Referenztargets ist nicht nur der Rußgehalt des Targets sondern auch der betrachtete Durchmesserbereich zu beachten. Die verschiedenen Normierungen zeigen, dass ein Target mit volumengemitteltem Brechungsindex für Targets

mit unterschiedlichen Rußgehalten und Mischungszuständen als Referenz für den gesamten Targetdurchmesserbereich am besten geeignet ist.

Tabelle 4.6:

Unterschiedliche Normierung der Einfachstreualbedo für kugelförmige „Rußmantel“- „Rußkern“- und „homogene“ Targets mit Rußgehalten zwischen 10 % und 90 % (volumengemittelter Brechungsindex) mit den Werten des Rußtargets, Ammonium-sulfat targets und des „homogenen“ Targets als Referenz. Die kleinsten und größten Werte der relativen Differenzen [%] zu den Referenzen sind aufgeführt.

Ruß- gehalt	Referenz: Rußpartikel			Referenz: Ammoniumsulfatpartikel			Referenz: „Homogenes“-Target	
	Ruß- mantel	Rußkern	Homogen	Ruß- mantel	Rußkern	Homogen	Ruß- mantel	Rußkern
10 %	+23 / +128	+42 / +122	+11 / +139	-40 / -17	-35 / -15	-45 / -17	-4 / +18	-7 / +39
30 %	0 / +60	0 / +46	-5 / +54	-53 / -29	-49 / -34	-55 / -37	+4 / +16	-6 / +38
50 %	-7 / +40	+5 / +18	-4 / +22	-61 / -35	-66 / -46	-65 / -46	-3 / +19	-8 / +12
70 %	-5 / +23	-7 / +9	-2 / +8	-67 / -44	-68 / -49	-69 / -50	-3 / +14	-6 / +2
90 %	-1 / +8	-8 / +3	-1 / +2	-70 / -49	-70 / -53	-70 / -49	-1 / +6	-8 / +1

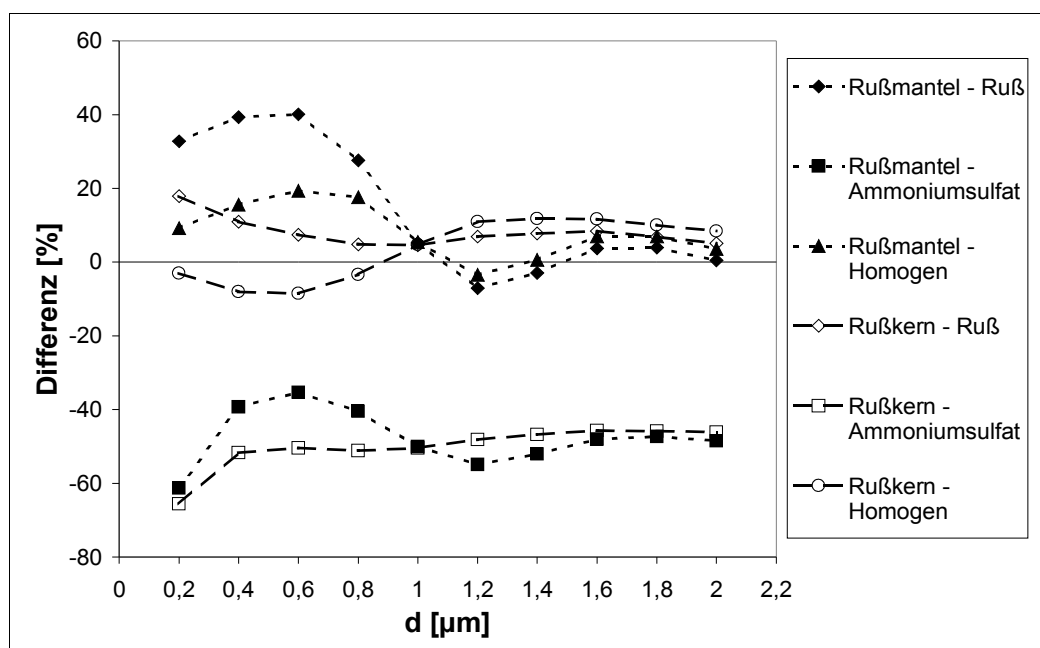


Abbildung 4.8:

Relative Differenzen [%] zwischen den Einfachstreualbedo der kugelförmigen Targets mit 50 Vol.-% Ruß und den Mischungszuständen „Rußmantel“ und „Rußkern“ im Verhältnis zu einem Ruß-, Ammoniumsulfat- und „Homogenen“-Target (Referenz wird in der Legende zuerst genannt).

## 5 Lindenberg Aerosol Charakterisierungs – Experiment

Das Lindenberg Aerosol Charakterisierungs-Experiment 1998 (LACE 98) fand vom 13. Juli bis 14. August 1998 ca. 50 km südöstlich von Berlin statt. Das Meteorologische Observatorium Lindenberg (52,2°N, 14,1°O) des Deutschen Wetterdienstes wurde aufgrund seiner instrumentellen Ausstattung, seiner weit zurückreichenden Datensammlung von Aerosol-Optischen-Dicken (aerosol optical depth) und seiner Zugehörigkeit zum „Baseline Surface Radiation Network“ zum zentralen Ort der Messkampagne ausgewählt. Im Gegensatz zu vorangegangenen Aerosol-Feldmesskampagnen wie z.B. ACE1 (Sonderband J. Geophys. Res., 1998) und ACE2 (Sonderband Tellus 52B, 2000), INDOEX (Sonderband J. Geophys. Res., 2001) wurde das LACE 98-Feldexperiment über kontinentalem Gebiet durchgeführt. Es herrschten sowohl städtische (von Berlin kommend) als auch ländliche Aerosolbedingungen mit maritimen und kontinentalen Anströmungen. Die übergeordneten Ziele des Aerosol Charakterisierungsexperiments waren das Gewinnen experimenteller Daten, um Aerosolpartikel in atmosphärischen Modellen besser beschreiben zu können, sowie die Überprüfung und Verbesserung von Parametrisierungsschemata basierend auf den chemischen, physikalischen und optischen Eigenschaften der Aerosolpartikel. Daraus ergaben sich die Hauptziele für LACE 98: (1) Studie der Wechselwirkungen des atmosphärischen Aerosolsystems und dem Streufeld über einem verschmutzten zentraleuropäischen Gebiet während des Sommers, (2) Bestimmen und Quantifizieren der Variabilität der optischen Eigenschaften und des damit assoziierten Streueffekts von Partikeln, ausgehend von deren chemischer und mineralogischer Zusammensetzung und Größenverteilungen, sowie (3) Quantifizierung des direkten Klimaeffektes der beobachteten und charakterisierten anthropogenen Aerosolpartikel [Ansmann *et al.*, 2002]. Darüber hinaus wurden neue Analyse- und Meßmethoden/-techniken zur Aerosoluntersuchung eingeführt (z.B. Ebert *et al.* [2002], Fiebig *et al.* [2002], Trimborn *et al.* [2002], Wandinger *et al.* [2002]). Zudem sollte eine zeit- und raumabhängige Messung der Bodenalbedo zu einer Verbesserung der satellitengestützten Fernerkundung erfolgen [Ansmann *et al.*, 2002].

Aus der LACE 98-Feldmesskampagne wurden die Tage 31. Juli, 1. und 6. August sowie 9.-11. August aufgrund ihrer meteorologischen Bedingungen und Besonderheiten als exemplarische Perioden des Experiments ausgewählt. Besonders eine Aerosolschicht mit einer Dicke von wenigen hundert Metern, die in einer Höhe von 3-6 km am 9. und 10. August auftrat, ist dabei hervorzuheben. Diese Aerosolschicht konnte auf Waldbrände in Kanada zurückgeführt werden [Forster *et al.*, 2001], [Wandinger *et al.*, 2002].

Die Messungen wurden an Bord dreier Flugzeuge (Cessna des Instituts für Weltraumwissenschaften der Freien Universität Berlin, Falcon des Deutschen Zentrums für Luft- und Raumfahrtforschung in Oberpfaffenhofen und Partenavia der Firma Enviscope des Instituts für Troposphärenforschung) und zwei Bodenstationen (Lindenberg und Falkenberg, ca. 4 km südlich von Lindenberg gelegen) durchgeführt. Die Flugmessdaten werden bei *Fiebig et al.* [2002], *Petzold et al.* [2002], *Schröder et al.* [2002] und *Wendisch et al.* [2002] ausführlich diskutiert. Während in Lindenberg die Lidar-Geräte [*Wandinger et al.*, 2002] stationiert waren und die allgemeinen meteorologischen Daten (Temperatur, Druck, Windstärke und Windrichtung, relative Luftfeuchte usw.) gemessen wurden, wurden in Falkenberg die Aerosolsammlungen und die chemischen Analysen von Aerosolpartikeln durchgeführt. Die Analysen der komplexen chemischen Zusammensetzung der Aerosolpartikel werden ausführlich bei *Ebert et al.* [2002], *Neusüß et al.* [2002] und *Trimborn et al.* [2002] beschrieben. Die physikalischen Eigenschaften, das Feuchtwachstum und deren Messung werden bei *Bundke et al.* [2002], *Busch et al.* [2002] und *Wex et al.* [2002] diskutiert.

Im folgenden wird mehrfach auf den Artikel von *Ebert et al.* [2002] verwiesen. Die Autorin der vorliegenden Arbeit war an den experimentellen Arbeiten dazu und an der Abfassung der Veröffentlichung beteiligt.

## 5.1 Ergebnisse

Während des LACE 98-Feldexperiments wurden 23 Proben in Falkenberg genommen. Die Proben wurden mit zweistufigen Kaskadenimpaktoren [*Weber*, 1997] gesammelt, die in 5 m Höhe auf dem Dach eines Messcontainers befestigt waren. Bei einer Durchflussrate von 2 l/min betrugen die „Cut-off“-Durchmesser des Vorabscheiders für die hochauflösende rasterelektronenmikroskopische (HRSEM-) Analyse 25 µm und der Impaktorstufe 0,1 µm. Für die transmissionselektronenmikroskopische (TEM-) Analyse wurden die Proben auf der zweiten Impaktorstufe (Partikeldurchmesser 0,1-1,4 µm) gesammelt. Für die HRSEM-Analyse wurden die Aerosolpartikel direkt auf Glaskohlenstoffträgern, für die TEM-Analyse auf Kupfernetzen, die mit einer Formvar Folie beschichtet sind, abgeschieden.

Die Sammelzeit wurde der jeweiligen Aerosolkonzentration angepasst und betrug zwischen 3 und 8 Stunden. Entsprechend den Richtlinien des LACE 98-Feldexperiments wurden die Proben des 1., 6., 9. 10. und 11. Augusts analysiert. Der Probennahmetag, die Sammelzeit, die Trajektorien und der Luftmassentyp sind in Tabelle 5.1 aufgeführt.

Tabelle 5.1:

Probennahmetag, Probennahmezeit, Trajektorie und Luftmassentyp (aus *Ebert et al.* [2002]).

Probennahmetag	Probennahmezeit (lokal)	Trajektorie 950*	Luftmassentyp**
01.08.1998	0830 – 1430	NW	xPs
06.08.1998	0815 – 1315	NW	mP
09.08.1998	0810 – 1410	NW	mA
10.08.1998	0815 – 1615	N	xP
11.08.1998 (a)	0815 – 1315	O	cPs
11.08.1998 (b)	1330 – 1830	O	cPs

\*) Trajektorie 950 [*Ansmann et al.*, 2002] beschreibt die Hauptrichtung des horizontalen Luft-Transports (entsprechend der Rückwärtstrajektorien-Analyse) während der letzten 2 Tage vor Ankunft in Falkenberg im 950 hPa-Level (~500 m Höhe).

\*\*) Luftmassentyp [*Ansmann et al.*, 2002]: c: kontinental, m: maritim,  
x: kontinental/maritim, A: arktische Luft, P: subpolare Luft, Ps: gealterte und erwärmte subpolare Luft

### 5.1.1 Charakterisierung der Aerosolpartikel / Ergebnisse der Einzelpartikelanalyse

Ziel der Einzelpartikelanalyse ist die Bestimmung der chemischen und mineralogischen Zusammensetzung der Aerosolpartikel und deren Klassifizierung in Partikelgruppen.

Mit der hochauflösenden Rasterelektronenmikroskopie (HRSEM) in Kombination mit der energiedispersiven Röntgenmikroanalyse (EDX) erfolgt die Einteilung anhand der Elementzusammensetzung und der Morphologie. Die Partikelgruppen Seesalz/gealtertes Seesalz, Ammoniumsulfat, Silikate, Metalloxide/Metallhydroxide, Calciumsulfate und Carbonate werden anhand ihrer Elementzusammensetzung, d.h. ihrer charakteristischen Röntgenemissionslinien im EDX-Spektrum für die Elemente  $11 \leq Z \leq 82$ , unterteilt. Die Partikelgruppen der kohlenstoffreichen Aerosolpartikel werden aufgrund ihrer Elementzusammensetzung ( $6 \leq Z \leq 82$ ) und ihrer Morphologie in Ruß, biologische Partikel, Kohlenstoff-Sulfat-Mischpartikel und Kohlenstoff-Rest-Partikel unterteilt. Zur Klassifizierung der Kohlenstoff-Sulfat-Mischpartikel und der Ammoniumsulfatpartikel wird ihre Stabilität im Elektronenstrahl als weiteres Unterscheidungsmerkmal herangezogen. Die Definitionen der Partikelgruppen sind in Tabelle 5.2 zusammengefasst.

Tabelle 5.2:

Definition der Partikelgruppen (aus *Ebert et al.* [2002]).

Partikelgruppe	Definition
	Kriterium: Elementzusammensetzung basierend auf der relativen Röntgenstrahlungsintensität (Summe der Impulse für Linien der Elemente mit $11 \leq Z \leq 82 = 100 \%$ )
Seesalz / gealtertes Seesalz	$Cl + Na + S > 85 \%$
Ammoniumsulfat	$S > 85 \%$ , Strahlschäden
Silikate	$Al + Si > 60 \%$
Metalloxide / Metallhydroxide	Metalle (Al, Ti, Mn, Fe, Cu, Ni, Zn oder Pb) $> 80 \%$
Calciumsulfate	$Ca > 30\%$ und $S > 40 \%$
Carbonate	$Ca > 60\%$ und $S < 20 \%$
Kohlenstoffreiche Partikel	Weitere Kriterien: $C > 25 \%$ , Morphologie, Strahlbeständigkeit und relative Röntgenstrahlungsintensität (Summe der Impulse für Linien der Elemente mit $6 \leq Z \leq 82 = 100 \%$ )
Ruß	Morphologie
Biologische Partikel	Morphologie und/oder charakteristische Nebenelemente (Na, Mg, P, S, Cl, K und Ca)
Kohlenstoff-Sulfat-Mischpartikel	$S > 15 \%$ und/oder Morphologie, Strahlschäden
Kohlenstoff-Rest-Partikel $C_{rest}$	Kohlenstoffreiche Partikel, die den anderen drei Gruppen nicht zugeordnet werden können

Die Bestimmung der mineralogischen Phase und damit die Unterteilung der Partikelgruppen erfolgt durch die TEM-Analyse. Die Kenntnis der mineralogischen Phase ist zur Bestimmung der optischen Eigenschaften der Aerosolpartikel und des gesamten Aerosols von elementarer Bedeutung. Die mineralogische Phase der Partikel wird anhand ihrer Elektronenbeugungsbilder bestimmt. Zusätzlich wird auch bei der TEM-Analyse eine EDX-Analyse durchgeführt. Die TEM-Arbeiten wurden von Frau Dr. Gabriele Gorzawski durchgeführt.

In Tabelle 5.3 sind die mineralogischen Phasen der einzelnen Partikelgruppen, deren chemische Formel und relative Häufigkeiten innerhalb der Partikelgruppe aufgelistet. Da nicht jedes Beugungsbild eindeutig indiziert werden konnte, addieren sich die relativen Häufigkeiten innerhalb der Partikelgruppen nicht zu 100 %. Um den Anteil der einzelnen Phasen innerhalb einer Partikelgruppe abzuschätzen, müssen die Prozentangaben für jede Partikelgruppe jeweils auf 100 % normiert werden.

Tabelle 5.3:

Bestimmung der Phasen der verschiedenen Partikelgruppen durch Elektronenbeugung im TEM und deren Häufigkeit innerhalb der jeweiligen Partikelgruppe (aus *Ebert et al.* [2002]).

Partikelgruppe	Phase	Formel	Relative Häufigkeit innerhalb der Partikelgruppe
Seesalz	Halit	NaCl	alle Partikel
Ammoniumsulfat	Mascagnin	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	nicht bekannt <sup>a</sup>
Silikate	α-Quarz	SiO <sub>2</sub>	> 50 %
	Biotit	K (Mg, Fe <sup>2+</sup> ) <sub>3</sub> [(OH) <sub>2</sub> /(Al, Fe <sup>3+</sup> )Si <sub>3</sub> O <sub>10</sub> ]	< 5 %
	Chlorit	(Mg, Fe) <sub>3</sub> [(OH) <sub>2</sub> /(Al, Si) <sub>4</sub> O <sub>10</sub> ]	< 5 %
	Albit	NaAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	< 5 %
	Leucit	KAlSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	< 5 %
	amorph		< 5 %
Metalloxide, -hydroxide	Korund	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	> 20 %
	Rutil	TiO <sub>2</sub>	10 – 20 %
	Magnetit <sup>b</sup>	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	10 – 20 %
	Hämatit	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5 – 10 %
	Goethit	FeOOH	< 5 %
	Spinell	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	zwei Partikel
Calciumsulfate	Gips	CaSO <sub>4</sub> *2H <sub>2</sub> O	> 70 %
	Anhydrit	CaSO <sub>4</sub>	< 5 %
Carbonate	Calcit	CaCO <sub>3</sub>	> 70 %
	Dolomit	CaMg(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	< 5 %
Ruß	Graphit <sup>c</sup>	C	alle Partikel
Kohlenstoff-Sulfat-Mischpartikel	Mascagnin	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	alle Partikel
	Graphit <sup>c</sup>	C	alle Partikel

<sup>a</sup> Die relative Häufigkeit von Mascagnin innerhalb der Ammoniumsulfat-Partikelgruppe ist nicht genau bekannt, da aufgrund der schnellen Zersetzung der Partikel im Elektronenstrahl eine Phasenidentifikation nur bei einigen Partikeln möglich war.

<sup>b</sup> Magnetit kann durch Elektronenbeugung nicht von Maghemit (γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) unterschieden werden.

<sup>c</sup> Nanokristallin.

Bei der HRSEM-Analyse werden Partikel mit Durchmessern zwischen 100 nm und 3 µm analysiert. Die hohe Anzahl von 1200 bis 3200 analysierten Partikeln pro Probe ermöglicht die Erstellung von Größenverteilungen für einzelne Partikelgruppen. Die Durchmesser nicht-kugelförmiger Partikel werden dabei als Durchmesser eines flächengleichen Kreises („equivalent projected area diameter“) berechnet (z.B. *Vincent* [1995]). Die Größenverteilungen der HRSEM-Analyse werden mit Größenverteilungen optischer Partikelzähler (DMPS: differential mobility particle sizer und APS: aerosol particle sizer (TSI 3320), [*Wex et al.*, 2002]) verglichen. Wie in Abbildung 5.1 zu sehen ist, werden bei der HRSEM-Analyse die Partikelanzahlen für Partikel mit  $d < 0,4 \mu\text{m}$  unterschätzt, während für Partikel mit  $d > 1 \mu\text{m}$  höhere Anzahlen gemessen werden. Zur Berechnung der optischen Eigenschaften



des gesamten Aerosols wurden die Größenverteilungen von *Wex et al.* [2002] für Partikel  $d < 0,4 \mu\text{m}$  und für  $d > 1 \mu\text{m}$  der HRSEM-Analyse verwendet.

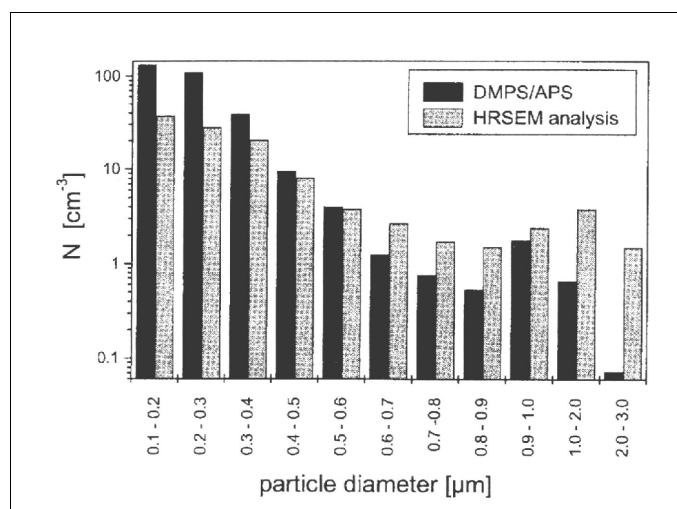


Abbildung 5.1:

Vergleich zwischen den Größenverteilungen von *Ebert et al.* [2002] und *Wex et al.* [2002] (aus *Ebert et al.* [2002]).

Die Ergebnisse der Einzelpartikelanalyse für die Tage 1., 6. und 9.-11. August 1998 des LACE 98-Feldexperiments werden ausführlich bei *Ebert et al.* [2002] diskutiert. Aus dieser Publikation wurden die Ergebnisse der HRSEM- und TEM-Analyse übernommen. Die wichtigsten Ergebnisse werden hier vorgestellt. Im Anhang sind die relativen Häufigkeiten für jedes Aerosol in den Tabellen 5.1a-f aufgeführt.

Tabelle 5.4:

Relative Häufigkeit [%] der Partikelgruppen in Falkenberg für den 9. August 1998. Die Gesamtzahl der analysierten Partikel beträgt 2793 (aus *Ebert et al.* [2002]).

Durchmesser [ $\mu\text{m}$ ]	0,1 – 0,2	0,2 – 0,3	0,3 – 0,4	0,4 – 0,5	0,5 – 0,6	0,6 – 0,7	0,7 – 0,8	0,8 – 0,9	0,9 – 1,0	1,0 – 2,0	2,0 – 3,0	Insgesamt
Klassenmittel [ $\mu\text{m}$ ]	0,15	0,25	0,35	0,45	0,55	0,65	0,75	0,85	0,95	1,5	2,5	
Seesalz / gealtertes Seesalz	0	0	1	7	6	22	19	37	42	48	50	0,5
Ammoniumsulfat	23	21	19	23	21	16	5	0	0	0	0	22,0
Silikate	0	5	11	7	3	0	0	5	8	6	5	2,1
Metalloxide / Metallhydroxide	0	3	2	0	0	0	0	0	5	4	0	1,1
Calciumsulfate	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Carbonate	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Ruß	17	14	12	20	23	25	19	13	12	9	8	16,1
Biologische Partikel	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Kohlenstoff-Sulfat-Mischpartikel	52	51	49	36	38	33	58	45	32	25	29	51,3
Kohlenstoff-Rest-Partikel $C_{\text{rest}}$	7	6	7	8	8	3	0	0	0	0	0	6,9

Zur Berechnung der Volumenverteilungen werden kugelförmige Partikel angenommen. Als Durchmesser jeder Größenklasse wird das Klassenmittel verwendet. Das Klassenmittel berechnet sich gemäß:

$$d_{\text{Klassenmittel}} = \frac{d_u + d_o}{2} \quad (5.1)$$

mit  $d_u$ : untere Klassendurchmesser und  $d_o$ : oberer Klassendurchmesser. Für Ruß wird bei der Volumenberechnung, wie bei der Besprechung der Ruß-Partikelgruppe erläutert wird, ein Porenvolumen von 40 % berücksichtigt. Die Volumenverteilungen sind im Anhang in Tabellen A 5.2a-f aufgeführt.

Die wichtigsten Partikelgruppen werden hier nur kurz vorgestellt. Eine ausführlichere Diskussion ist bei *Ebert et al.* [2002] gegeben. Ausführlich wird die kohlenstoffreiche Partikelgruppe, insbesondere die Kohlenstoff-Sulfat-Mischpartikel in Kapitel 6, besprochen.

**Seesalz und gealtertes Seesalz** sind mit Volumenanteilen von 0 % bis 26 % ein wichtiger Bestandteil der Aerosole. Der Anteil des gealterten Seesalzes (an der Seesalzgruppe) beträgt dabei über 90 %. Seesalz und gealtertes Seesalz werden anhand ihrer Morphologie unterschieden. Seesalz zeigt eine würfelförmige Morphologie, gealtertes Seesalz eine unregelmäßige Morphologie und höhere Schwefelgehalte [*Ebert et al.*, 2002]. Die Seesalz-Partikel haben Durchmesser größer 300 nm [*Murphy et al.*, 1998].

**Ammoniumsulfatpartikel** werden sowohl als einzelne Partikel als auch als Agglomerate gefunden. In der Partikelgruppe Ammoniumsulfat werden alle Partikel mit einer Zusammensetzung zwischen  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , je nach Grad der Neutralisation von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  durch  $\text{NH}_3$ , zusammengefasst. Bei der TEM-Analyse konnte nur bei wenigen Partikeln die mineralogische Phase mit Hilfe eines Kühlprobenhalters bestimmt werden. Die identifizierten Partikel bestehen aus der Phase Mascagnin. Der Volumenanteil der Ammoniumsulfatpartikel variiert zwischen 0 % und 28 %. Das Maximum der Volumen-Größenverteilung liegt zwischen 200 nm und 700 nm.

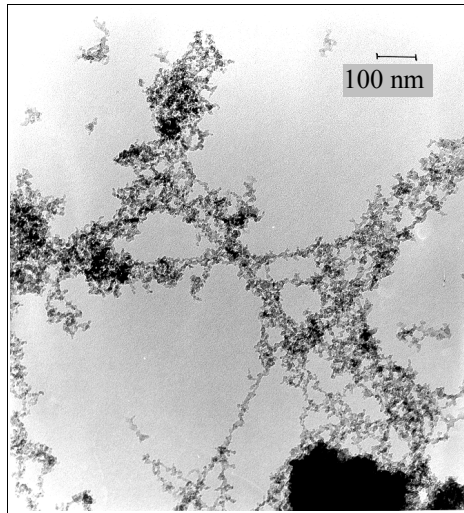
In die Gruppe der **Silikate** fallen alle siliziumhaltigen Partikel. Die Silikatpartikel können sowohl natürliches Bodenmaterial als auch Flugaschepartikel (Schmelzkugeln) sein. Entsprechend dieser beiden Quellen für die Silikatpartikel zeigen die Größenverteilungen zwei Maxima bei 300-500 nm (Flugaschepartikel) und bei 1-2  $\mu\text{m}$  (Bodenmaterial).

**Metalloxide** und **Metallhydroxide** stellen nur einen geringen Volumenanteil der Aerosolproben von maximal 5 % dar. Die relativen Häufigkeiten der verschiedenen Metalloxidphasen

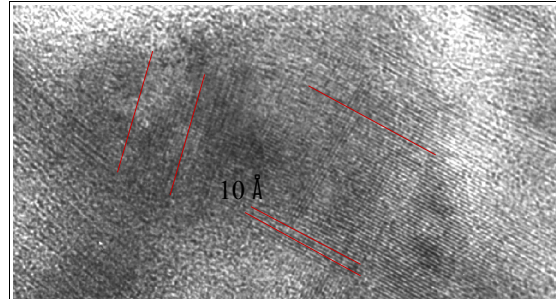
variieren zwischen den Analysen der HRSEM und TEM. Während bei der HRSEM-Analyse ein Anteil von 80 % für Eisenoxid/-hydroxid bestimmt wurde, stellen sie bei der TEM-Analyse nur einen Anteil von max. 35 % dar. Die Eisenoxid/-hydroxidpartikel treten meist als Kugeln mit Durchmessern zwischen 100 nm und 3  $\mu\text{m}$  auf und enthalten geringe Anteile an Mn, Ni, und/oder Zn. Neben den Eisenoxiden/-hydroxiden wurden auch Al-, Ti-, Cu-, Zn- und Pb-Partikel gefunden. Aufgrund der höheren Anzahlen analysierter Partikel im HRSEM wurden deren Häufigkeiten zur Berechnung der optischen Eigenschaften der Aerosole verwendet. Die Anzahl-Größenverteilungen zeigen zwei Maxima bei 300 nm und bei 1-2  $\mu\text{m}$ .

Die Gruppe der **kohlenstoffreichen Partikel** kann in die Gruppen Ruß, biologische Partikel, Ruß-Sulfat-Mischpartikel und Kohlenstoffrest-Partikel unterteilt werden. Die kohlenstoffreichen Partikel weisen eine hohe Variabilität ihrer chemischen und physikalischen Eigenschaften auf. Da Ruß die wichtigste Strahlung absorbierende Komponente des Aerosols ist [Houghton *et al.*, 2001], wird der Gruppe der kohlenstoffreichen Partikel, insbesondere Ruß und Kohlenstoff-Sulfat-Mischpartikel, erhöhte Aufmerksamkeit geschenkt. Die kohlenstoffreichen Partikel stellen je nach Aerosolzusammensetzung einen Anteil von 50-83 % der Anzahl-Größenverteilung bzw. 30-61 % der Volumenverteilung dar [Ebert *et al.*, 2002].

**Ruß** wird anhand seiner charakteristischen Morphologie identifiziert. Er ist ein aus Primärteilchen „locker“ aufgebautes Agglomerat (Abb. 5.2a), dessen Struktur mit fraktalen Dimensionen ( $D$ ) zwischen  $D = 1,12$  und  $D = 2,35$  beschrieben wird (z.B. Colbeck *et al.* [1997]). Die Durchmesser der Primärpartikel liegen zwischen 20 und 90 nm (z.B. Bruce *et al.* [1991], Fuller *et al.* [1999], Katrinak *et al.* [1992], Katrinak *et al.* [1993], Skillas *et al.* [1998]). Die Primärpartikel enthalten graphitische Domänen und amorphe Bereiche (Abb. 4.2b). Ruß entsteht durch unvollständige Verbrennung (niedrige Verbrennungstemperatur, geringe Sauerstoffzufuhr) kohlenstoffhaltigen Materials (z.B. Hildemann *et al.* [1994]). Er wird in der Literatur als eine Mischung aus elementarem Kohlenstoff (amorph und (teil-)kristallin) und öligem Material beschrieben [Colbeck *et al.*, 1997], dessen Zusammensetzung und optische Eigenschaften sowohl vom verbrannten Material als auch der Verbrennungstemperatur abhängt (z.B. Marley *et al.* [2001]). Die amorphen Bereiche der Primärpartikel können als kondensierte Kohlenwasserstoffe, amorphe Oberflächenfilme als Sulfat- oder Nitratablagerungen interpretiert werden [Katrinak *et al.*, 1992]. Zur Berechnung der Volumenverteilung der Rußagglomerate wurde ein Porenvolumen von 60 % angenommen (siehe ausführliche Diskussion bei Ebert *et al.* [2002]). Das Maximum der Volumenverteilungen liegt zwischen 300 nm und 600 nm.



5.2a)

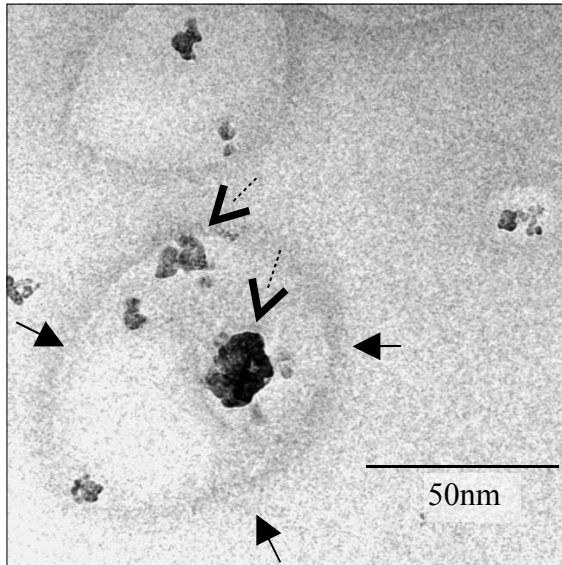


5.2b)

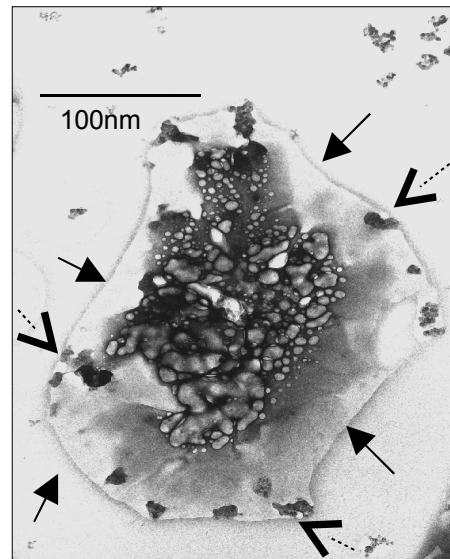
Abbildung 5.2:

Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme von Ruß, (a) Hellfeldaufnahme eines Rußagglomerats, (b) hochauflösende Aufnahme eines nanokristallinen Bereichs.

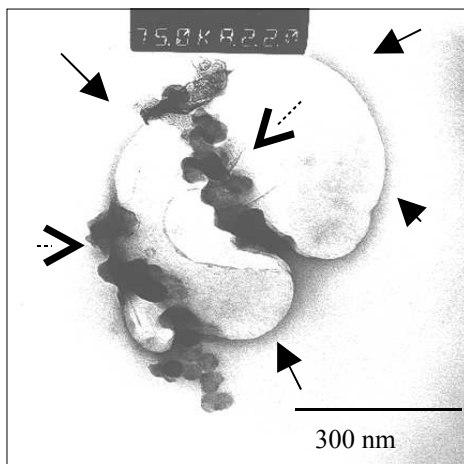
Die Gruppe der **Kohlenstoff-Sulfat-Mischpartikel** kann einen Anteil von 66 % der Aerosolzusammensetzung (Anzahl-Größenverteilung) ausmachen. Die interne Struktur der Kohlenstoff-Sulfat-Mischpartikel wird mit dem TEM untersucht (Abb. 5.3). Durch den Elektronenbeschuss zersetzt sich die Sulfatphase und es bleiben die Rußagglomerate und Residuen zurück, die die ursprüngliche Größe und Form des Partikels nachzeichnen. Der Rußvolumen-anteil kann bis zu 50 % betragen, meist liegt er aber zwischen 5 % und 10 % (Abb. 5.3). Das Maximum der Volumenverteilungen liegt unterhalb von 500 nm [Ebert *et al.*, 2002]. Die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Kohlenstoff-Sulfat-Mischpartikel werden in Kapitel 6 ausführlich diskutiert.



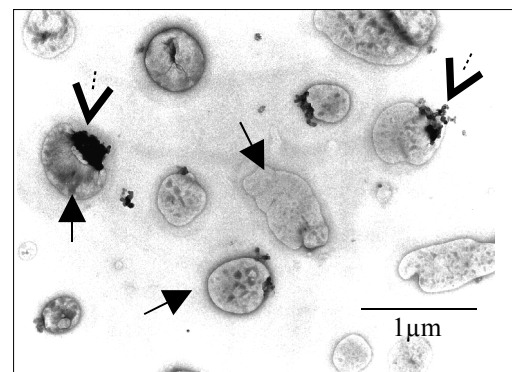
5.3c)



5.3d)



5.3c)

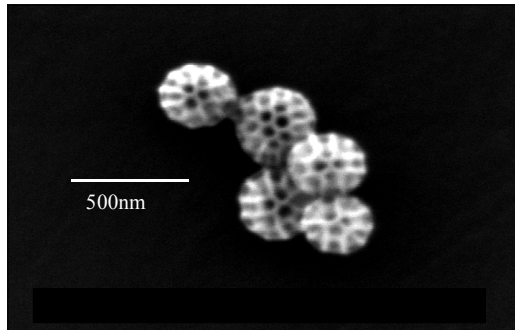


5.3d)

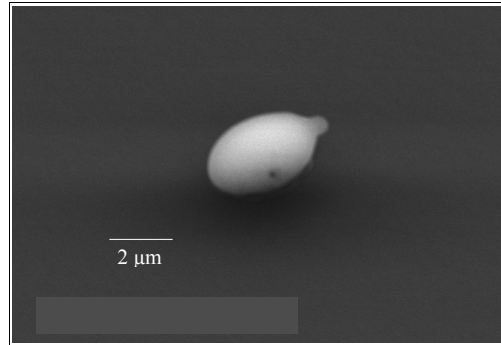
Abbildung 5.3:

Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen (Hellfeld) von Kohlenstoff-Sulfat-Mischpartikeln (a-d). Die durchgezogenen Pfeile zeigen die Residuen der ehemaligen Partikeloberfläche, die gestrichelten Pfeile die Rußagglomerate.

**Biologische Partikel** werden anhand ihrer charakteristischen Morphologien und/oder charakteristischer Leitelemente (Na, Mg, P, S, Cl, K, Ca) erkannt. Die meisten biologischen Partikel dieser Proben weisen Durchmesser zwischen 200 nm und 300 nm auf (Abb. 5.4a). Nur wenige Pollen mit Durchmessern größer 1 µm wurden gefunden (Abb. 5.4b).



5.4a)



5.4b)

Abbildung 5.4:

Sekundärelektronenbilder biologischer Partikel. a) Ausscheidungen von Zikaden, b) Pollen.

In die Gruppe der **Kohlenstoff-Rest-Partikel** werden alle kohlenstoffreichen Partikel eingeordnet, die aufgrund fehlender Leitelemente und ohne typische Morphologie keiner der Gruppen Kohlenstoff-Sulfat-Mischpartikel, Ruß oder biologische Partikel zugeordnet werden können. Die Kohlenstoff-Rest-Partikel können einen Anteil von bis zu 13 % des gesamten Aerosols ausmachen.

### 5.1.2 Optische Parameter der Aerosole während des LACE 98 – Feld-experiments

Die optischen Eigenschaften der Aerosole während des LACE 98-Feldexperiments wurden mit verschiedenen Meßmethoden, Berechnungen und Brechungsindizes der einzelnen Partikelgruppen bestimmt. Die aus der Einzelpartikelanalyse abgeleiteten optischen Eigenschaften der Aerosole wurden unter der Annahme eines extern gemischten Aerosols der einzelnen Partikelgruppen berechnet [Ebert *et al.*, 2002]. Bei Wex *et al.* [2002] wurden sie aus in situ gemessenen optischen Parametern und Größenverteilungen berechnet. Bei Bundke *et al.* [2002] wurden die Brechungsindizes der Aerosole aus optischen Messungen von Filterproben bestimmt. Gemäß Formel 6.1 (nächstes Kapitel) gehen die Brechungsindizes der einzelnen Partikelgruppen volumengewichtet in den Brechungsindex des gesamten Aerosols ein. In Tabelle 5.5 sind die komplexen Brechungsindizes der einzelnen Partikelgruppen aufgeführt.

Tabelle 5.5:

Brechungsindizes der verschiedenen Partikelgruppen

(aus *Ebert et al.* [2002]).

Partikelgruppe	Brechungsindex
Seesalz / gealtertes Seesalz	$1,54 - 0,0i$
Ammoniumsulfat	$1,53 - 0,0i$
Silikate	$1,55 - 0,0i^{a)}$
Metalloxide / Metallhydroxide	$2,5 - 0,05i$
Calciumsulfate	$1,56 - 0,0i$
Carbonate	$1,52 - 0,0i$
Ruß	$1,5 - 0,47i^{b)}$
Biologische Partikel	$1,4 - 0,0i$
Kohlenstoff-Sulfat-Mischungspartikel	$1,53 - 0,05i$
Kohlenstoff-Rest-Partikel	$1,5 - 0,0i$

<sup>a)</sup> nach [*Sokolik and Toon*, 1999]<sup>b)</sup> Von den verschiedenen Teilnehmern des LACE 98-Feldexperiments werden unterschiedliche Ruß-Brechungsindizes verwendet, z.B.  $1,75-0,44i$  von *Bundke et al.* [2002], *Wex et al.* [2002].

Für den Ruß-Brechungsindex werden von den verschiedenen Teilnehmern des LACE 98-Feldexperiments verschiedene Werte verwendet:  $m = 1,5-0,47i$  von *Ebert et al.* [2002] und  $m = 1,75-0,44i$  von *Bundke et al.* [2002] und *Wex et al.* [2002]. Trotz der unterschiedlichen Brechungsindizes der Rußkomponente zur Berechnung des volumengemittelten Brechungsindex der Aerosole stimmen die Ergebnisse im Rahmen der Messungenauigkeiten gut miteinander überein (Abb. 5.5). Der gemittelte Realteil des volumengemittelten Brechungsindex variiert zwischen  $n = 1,52$  und  $n = 1,575$ , der Imaginärteil zwischen  $k = 0,031$  und  $k = 0,057$  [*Bundke et al.*, 2002], [*Ebert et al.*, 2002]. Die Imaginärteile der Berechnungen von *Wex et al.* [2002] sind mit  $k = 0,017$  bis  $k = 0,06$  geringer. Die Werte des Imaginärteils hängen vom Rußgehalt des Aerosols ab. Für die Messkampagne wurden aus Lidar-Messungen die Einfachstreualbedo zwischen  $\omega = 0,68$  bis  $\omega = 0,93$  berechnet [*Petzold et al.*, 2002], [*Wandinger et al.*, 2002], [*Wendling et al.*, 2002]. Der Einfluss des komplexen Brechungsindex auf die optischen Eigenschaften von Rußpartikeln wird in Kapitel 7.1.1 besprochen. In Kapitel 7.4 werden die optischen Eigenschaften von Kohlenstoff-Sulfat-Mischpartikeln in Abhängigkeit des internen Mischungszustandes und des Brechungsindex der Rußkomponente untersucht.

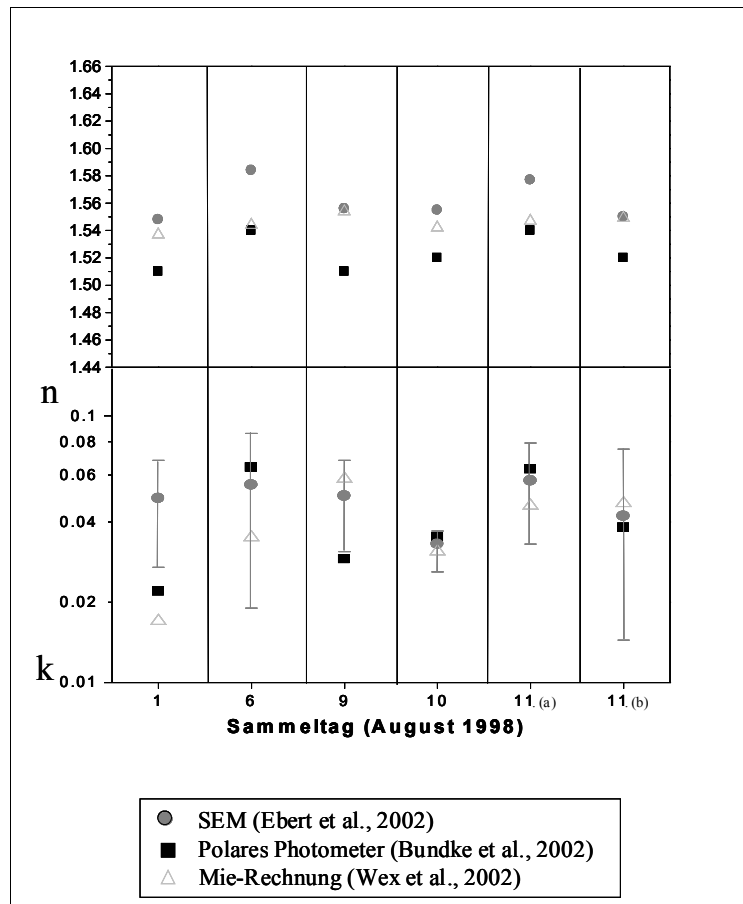


Abbildung 5.5:

Vergleich der Realteile und Imaginärteile der Brechungsindizes für verschiedene Probenahmetage zwischen *Bundke et al.* [2002], *Ebert et al.* [2002] und *Wex et al.* [2002].



## 6 Ruß-Ammoniumsulfat-Mischpartikel

Die optischen Eigenschaften der Ruß-Ammoniumsulfat-Mischpartikel hängen nicht nur vom internen Mischungszustand beider Komponenten und ihren Brechungsindizes sondern auch von der Wellenlänge der einfallenden Strahlung und der Partikelgröße ab.

Die Bedeutung der Wellenlänge der einfallenden Strahlung im Zusammenhang mit der Partikelgröße wird in Kapitel 6.1 besprochen. In Kapitel 6.2 werden verschiedene Ruß-Brechungsindizes aufgeführt. Der Einfluss des externen und internen Mischungszustandes auf die optischen Eigenschaften und deren Auswirkung auf den direkten Aerosoleffekt wird in Kapitel 6.3 und 6.4 vorgestellt.

### 6.1 Verwendete Wellenlänge und Partikelgrößen

Die Atmosphäre spielt eine wichtige Rolle bei der Energiebilanz der Erde, da sie den Anteil der solaren Strahlung, die die Erdoberfläche tatsächlich erreicht, und der terrestrischen Strahlung, die wieder in das Weltall abgestrahlt wird, beeinflusst. Es zeigt sich, dass die Atmosphäre nur im Bereich des sichtbaren Lichts (400-780 nm, solare Strahlung) und im infraroten Spektralbereich zwischen 8  $\mu\text{m}$  und 13  $\mu\text{m}$  (terrestrische Strahlung) für Strahlung durchlässig ist. Das Intensitätsmaximum der Sonnenstrahlung, die die Erdoberfläche erreicht, liegt bei ca. 0,5  $\mu\text{m}$  [Seinfeld and Pandis, 1998].

Ruß und mineralischer Staub sind die beiden wichtigsten Komponenten des Aerosols, die die solare Strahlung absorbieren. Sulfat absorbiert zusätzlich im infraroten Spektralbereich, allerdings deutlich geringer [Seinfeld and Pandis, 1998]. Die Absorption und die Streuung von den in dieser Arbeit betrachteten Aerosolpartikeln Ruß, Sulfat und Ruß-Sulfat-Mischpartikel ist im Bereich des sichtbaren Lichts am stärksten ausgeprägt. Die absorbierende Eigenschaft dieser Partikel ist im nahen Infrarot laut Chýlek et al. [1995] vernachlässigbar.

Für die Berechnungen in dieser Arbeit wurde mit einer Wellenlänge der einfallenden solaren Strahlung von  $\lambda = 0,55 \mu\text{m}$  gearbeitet, da viele der optischen Messgeräte des LACE 98-Feldexperiments bei oder nahe bei dieser Wellenlänge im sichtbaren Bereich arbeiteten [Ansmann et al., 2002].

Atmosphärische Aerosolpartikel setzen sich aus Partikeln mit Durchmessern zwischen einigen Nanometern und mehreren Hundert Mikrometern zusammen. Die Aerosolpartikel werden aufgrund ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften, Gesundheitseffekten und Meßmethoden in feine ( $d < 2,5 \mu\text{m}$ ) und grobe Partikel ( $d > 2,5 \mu\text{m}$ ) unterteilt. Die feinen Partikel werden weiter in „nucleation mode“ Partikel ( $d = 0,05\text{-}0,1 \mu\text{m}$ ) und „accumulation

mode“ Partikel ( $d = 0,1-2,5 \mu\text{m}$ ) eingeteilt. Für die optischen Eigenschaften von Aerosolen sind Partikel mit Durchmessern  $d < 1 \mu\text{m}$  von großer Bedeutung, da sie die solare Strahlung effektiv streuen und absorbieren [Seinfeld and Pandis, 1998].

Die Partikel des „nucleation modes“ stellen aufgrund ihrer geringen Größe den Hauptanteil der Partikelanzahl aber nur einen Bruchteil der Aerosolmasse dar. Sie werden durch Koagulation mit größeren Partikeln aus der Atmosphäre entfernt. Die groben Partikel tragen zu einem Großteil der Aerosolmasse bei. Sie werden der Atmosphäre durch Sedimentation und Ausregnung entzogen. Die „accumulation mode“ Partikel stellen sowohl einen beträchtlichen Anteil der Gesamtmasse als auch der gesamten Oberfläche der Aerosolpartikel dar. Da bei ihnen die Mechanismen zur Entfernung aus der Atmosphäre nicht so effektiv sind wie für die „nucleation mode“ und groben Partikel, verbleiben sie länger in der Atmosphäre als diese [Seinfeld and Pandis, 1998].

Die Maxima der Größenverteilungen von kohlenstoffreichen Partikeln und Sulfatpartikeln liegen zwischen  $d = 0,2-0,8 \mu\text{m}$  [Reid and Hobbs, 1998], [Temesi et al., 2003]. Das Maximum der Größenverteilung der kohlenstoffreichen Partikelgruppe des LACE 98-Experiments liegt, in guter Übereinstimmung mit den Literaturangaben, bei ca.  $0,5 \mu\text{m}$  [Ebert et al., 2002]. Auch Rußagglomerate weisen Durchmesser kleiner  $2 \mu\text{m}$  auf [Katrinak et al., 1992]. Kohlenstoff-reiche Partikel, Sulfatpartikel und auch Rußagglomerate liegen somit im Größenbereich der optisch aktiven Partikel ( $d < 1 \mu\text{m}$ ) und der „accumulation mode“ Partikel ( $d = 0,1-2,5 \mu\text{m}$ ) mit der längsten Lebensdauer der Aerosolpartikel in der Atmosphäre.

Für die in dieser Arbeit betrachteten Targets wurde deshalb ein Größenbereich von  $d = 0,2-2 \mu\text{m}$  ausgewählt.

## 6.2 Brechungsindizes

In diesem Kapitel wird insbesondere der Wertebereich der Brechungsindizes von Ruß aber auch von Sulfaten in der Literatur vorgestellt (z.B. *Fuller et al.* [1999], *Harrison and Van Grieken* [1998], *Horvath* [1993]).

Brechungsindizes werden mit komplexen Zahlen in der Form  $m = n - ki$  beschrieben, wobei der Realteil  $n$  die Streuung und der Imaginärteil  $k$  die Absorption wiedergibt. Brechungsindizes sind wellenlängenabhängig [*Seinfeld and Pandis*, 1998].

Der große Wertebereich der Ruß-Brechungsindizes kann auf verschiedene Messtechniken, Ruß-/Kohlenstoffvarianten und Verbrennungsbedingungen zurückgeführt werden [*Chýlek et al.*, 1995], [*Marley et al.*, 2001]. Die Variation des Brechungsindex wird auch durch den Anteil an Kohlenwasserstoffen im Partikel bedingt. So beobachtete *Batten* [1985], dass der Brechungsindex invers mit dem H/C-Verhältnis des Rußes korreliert ist. Die Werte für Ruß-Brechungsindizes im sichtbaren Licht variieren für den Realteil zwischen  $n = 1,34$  und  $n = 2,41$  und für den Imaginärteil zwischen  $k = 0,11$  und  $k = 1,46$ . Die niedrigsten Werte wurden bei Ruß aus Propenverbrennung gefunden, während die höchsten Werte an Graphit gemessen wurden.

Eine Auswahl von Ruß- und Ammoniumsulfat-Brechungsindizes aus der Literatur sind in Tabelle 6.1 aufgeführt. Die Werte gelten, wenn nicht gesondert darauf hin gewiesen wird, für eine Wellenlänge von  $\lambda = 550$  nm.

Tabelle 6.1:

Verschiedene Brechungsindizes aus der Literatur für Ruß und Ammoniumsulfat für eine Wellenlänge von ~550 nm, wenn keine andere Wellenlänge angegeben wird. Die fettgedruckten Brechungsindizes werden bei den Berechnungen der vorliegenden Arbeit berücksichtigt.

Ruß / Elementarer Kohlenstoff	Ammoniumsulfat	Literatur
1,25 – 0,25 <i>i</i> ; Graphitpartikel mit einem Porenvolumen von 75 %		[Horvath, 1993]
1,50 – 0,47 <i>i</i>	<b>1,53 – 0,0<i>i</i></b>	[Horvath, 1998]
1,5 – 0,5 <i>i</i> ; Graphitpartikel mit einem Porenvolumen von 50 %		[Horvath, 1993]
<b>1,56 – 0,47<i>i</i></b> ; für Rußcluster/-agglomerate		[Ouimette and Flagan, 1982]
1,57 – 0,56 <i>i</i> für das sichtbare Licht		[Dalzell and Sarofim, 1969]
1,7–0,7 <i>i</i> für $\lambda = 488\text{nm}$		[Pluchino et al., 1980]
1,75 – 0,3 <i>i</i> für $\lambda = 0,5\mu\text{m}$		[Iskander et al., 1991]
<b>1,75 – 0,44<i>i</i></b>	1,43 – 10 <sup>-8</sup> <i>i</i>	[d'Almeida et al., 1991], [Jaenicke, 1988]
<b>1,75 – 0,44<i>i</i></b>	1,53 – 0,006 <i>i</i>	[Hess et al., 1998]
1,8 – 0,6 <i>i</i>		[Pluchino et al., 1980]
1,9 – 1,0 <i>i</i>		[Hänel, 1987]
1,94 – 0,66 <i>i</i>		[Chýlek et al., 1984]
1,94 – 0,66 <i>i</i>	1,52 – 10 <sup>-7</sup> <i>i</i>	[Ackerman and Toon, 1981], [Heinzenberg et al., 2002]
1,96 – 0,66 <i>i</i>		[Ouimette and Flagan, 1982], [Hitzenberger et al., 1999]
<b>2,0 – 1,0<i>i</i></b> für Graphit		Verschiedene Lehrbücher
2,7 – 1,3 <i>i</i> für Graphit		[Horvath, 1993]
Übersicht über die Wellenlängenabhängigkeit des Rußbrechungsindex zwischen 0,2 $\mu\text{m}$ und 1mm		[Bruce et al., 1991]
Übersicht über die Wellenlängenabhängigkeit des Rußbrechungsindex zwischen 0,4 und 1 $\mu\text{m}$		[Bergstrom et al., 2002]
	1,43 – 0,0 <i>i</i> für ein Sulfatpartikel bestehend aus 75 % H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> und 25 % H <sub>2</sub> O	[Chýlek et al., 1995]
	<b>1,53 – 0,0<i>i</i></b> (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1,473 – 0,0 <i>i</i> (NH <sub>4</sub> )HSO <sub>4</sub> 1,51 – 0,0 <i>i</i> (NH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> H(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> und weitere Sulfate und Nitrate	[Tang, 1996]
	Brechungsindizes für verschiedene Sulfatlösungen mit unterschiedlichem Wassergehalt	[Tang and Munkelwitz, 1994]
	optische Eigenschaften verschiedener „Mischsalz“-Lösungen	[Tang, 1997]

Für die weiteren Berechnungen wurden für die Rußkomponenten die Werte  $m = 1,56-0,47i$  von Ouimette and Flagan [1982] für Rußcluster/-agglomerate als Referenzwert,

$m = 1,75-0,44i$  von *d'Almeida et al.* [1991] für „reale“ Partikel des LACE 98-Feldexperiments (siehe auch *Bundke et al.* [2002] und *Wex et al.* [2002]) und  $m = 2,0-1,0i$  für reinen Graphit als „Obergrenze“ verwendet. Der Brechungsindex für Ammoniumsulfat beträgt  $m = 1,53-0,0i$  (direkte Messung) nach *Tang* [1996].

Als Vergleichswerte der optischen Eigenschaften inhomogener Partikel werden die Effizienzfaktoren von Partikeln mit einem volumengemittelten Brechungsindex berechnet. Sie werden entsprechend

$$m = \frac{m_1 V_1 + m_2 V_2}{V_1 + V_2} = \frac{n_1 V_1 + n_2 V_2}{V_1 + V_2} - i \frac{k_1 V_1 + k_2 V_2}{V_1 + V_2} \quad (6.1)$$

berechnet.

Eine ausführliche Diskussion verschiedener Ansätze zur Berechnung von Brechungsindizes interner und externer Partikel ist bei *Bohren and Huffman* [1983], *Chýlek et al.* [1988], *Chýlek et al.* [2000], *Horvath* [1998] und *Lesins et al.* [2002] gegeben.

### 6.3 Externe und Interne Mischung

Der Vergleich von externer und interner homogener Mischung in Bezug auf die optischen Parameter eines Aerosols soll hier nur kurz umrissen werden, da der Schwerpunkt dieser Arbeit auf dem Einfluss unterschiedlicher interner Mischungszustände – homogene und inhomogene Verteilung – auf die optischen Eigenschaften von Aerosolpartikeln liegt.

Der Einfluss der Aerosole auf das Strahlungsfeld hängt von der Zusammensetzung ihrer einzelnen Partikel, d.h. von deren Brechungsindex, ab. Atmosphärische Aerosole sind immer eine Mischung aus verschiedenen Komponenten, deren Verteilung zwischen den Partikeln und innerhalb eines Partikels durch ihren Mischungszustand beschrieben wird. Die Grenzfälle sind dabei die externe und interne homogene Mischung. Bei einer externen Mischung liegen die unterschiedlichen Komponenten des Aerosols in jeweils eigenen Partikeln vor, während bei einer internen Mischung die Komponenten zusammen in einem Partikel auftreten. Interne Mischungen können durch Koagulation, durch heterogene Keimbildung oder durch Flüssigkeitsfilme des „löslichen“ Anteils der Partikel bei steigender relativer Luftfeuchte gebildet werden [*Lesins et al.*, 2002], [*Seinfeld and Pandis*, 1998].

Neben den optischen Eigenschaften ist der Mischungszustand auch für das hygroscopische Wachstum von Partikeln von Bedeutung. Da in dieser Arbeit nur trockenes Aerosol betrachtet wird, wird für das hygroscopische Verhalten von Partikeln auf z.B. *Seinfeld and Pandis* [1998] verwiesen.

Besondere Bedeutung kommt dem externen bzw. internen Mischungszustand bei einer Kombination von absorbierender und nichtabsorbierender Komponente zu [Fassi-Fihri *et al.*, 1997], [Tang, 1996]. In dieser Arbeit wird das System Ruß – Ammoniumsulfat betrachtet. Anthropogener Ruß und Sulfat treten oft als intern gemischte Partikel auf, da ihre Emissionen miteinander gekoppelt sind [Chylek *et al.*, 1995]. Auch marines Sulfat ist häufig mit Ruß aggregiert (z.B. Andreae *et al.* [1986], Buseck and Posfai [1999], Pósfai *et al.* [1999]), was durch Schwefel- und Rußemissionen von Schiffen hervorgerufen werden kann [Corbet and Fischbeck, 1997].

Bei einer externen Mischung nehmen die optischen Parameter (Extinktions-, Absorptions-, Streueffizienzfaktor und Einfachstreualbedo) kontinuierlich mit zunehmendem Volumenanteil der absorbierenden Komponente zu bzw. ab. Für interne Mischungen besteht hingegen kein linearer Zusammenhang zwischen Zusammensetzung und optischem Parameter [Seinfeld and Pandis, 1998]. Der Absorptionseffizienzfaktor nimmt für beide Mischungszustände mit zunehmendem Volumenanteil der absorbierenden Komponente zu, der Streueffizienzfaktor, Extinktionseffizienzfaktor und damit die Einfachstreualbedo nehmen hingegen ab. Während die Absorptionseffizienzfaktoren für eine interne Mischung größer sind als für eine externe Mischung, ist der Streueffizienzfaktor kleiner. Dies ist darauf zurückzuführen, dass bei der internen Mischung alle Partikel Strahlung absorbieren, was zu einer niedrigeren Streuung und höheren Absorption für jedes Partikel und auch für das gesamte Aerosol führt.

Für das System Ruß – Ammoniumsulfat ist die Extinktion zwischen dem externen und internen Mischungszustand mit Differenzen von 5 % nahezu identisch. Für die interne Mischung wird eine um ca. 25 % niedrigere Einfachstreualbedo als für die externe Mischung berechnet [Lesins *et al.*, 2002]. Während die interne Mischung zu einem positiven Strahlungsantrieb führt, ist sie für eine externe Mischung negativ [Myhre *et al.*, 1998].

## 6.4 Einfachstreualbedo

Aerosole beeinflussen das Klima durch Absorption und Streuung solarer Strahlung (direkter Effekt) und durch Veränderung der Bewölkung und der Reflexionseigenschaften von Wolken (indirekter Effekt). In dieser Arbeit wird nur der direkte Effekt berücksichtigt. Er ist nicht nur von der Aerosol-Größenverteilung und der chemischen Zusammensetzung des Aerosols, sondern auch von deren Einfachstreualbedo abhängig. Die Einfachstreualbedo  $\omega$  ist das Verhältnis von Streuung zu Extinktion eines Partikels oder Aerosols. Ob die Absorptionseigenschaften eines Partikels zu einer Erhöhung oder Erniedrigung der planetaren Albedo führen, hängt sowohl von der Partikel-Einfachstreualbedo als auch von der Albedo der darunter liegenden Oberfläche ab [Hansen *et al.*, 1997], [Haywood and Shine, 1995]. Über dunklen Oberflächen, wie z.B. Ozeanen, führen nahezu alle Partikel zu einer Erhöhung der planetaren Einfachstreualbedo, da die Rückstreuung der Partikel unabhängig von ihren Absorptionseigenschaften die Rückstreuung der dunklen Oberfläche übertrifft. Im Gegensatz dazu können über hellen Oberflächen, wie z.B. Schneeflächen, helle Wüsten oder Wolken, die Partikel durch Absorption die von der Erdoberfläche reflektierte Sonnenstrahlung reduzieren und somit zu einer Erwärmung führen [Seinfeld and Pandis, 1998]. Die Werte der Bodenalbedo liegen zwischen  $\sim 0,1$  (Ozeane) und  $\sim 0,7$  (Schnee- und Eisflächen). Die kritische Einfachstreualbedo (Vorzeichenwechsel des direkten Aerosoleffekts tritt ein) der Aerosole bzw. Aerosolpartikel liegt dafür zwischen 0,4 und 0,95. Das globale Mittel der Oberflächenalbedo beträgt ca. 0,15, die kritische Einfachstreualbedo dafür ca. 0,6 [Seinfeld and Pandis, 1998]. Für ländliche Gebiete, wie für das LACE 98-Experiments, beträgt die kritische Einfachstreualbedo  $\sim 0,85$ .

In Tabelle 6.2 sind exemplarisch einige Einfachstreualbedo bei einer Wellenlänge von  $\lambda = 550$  nm (wenn nicht anders angegeben) für Ruß und externe und interne Mischungen von Ruß und Ammoniumsulfat (verschiedene Rußgehalte) aus der Literatur aufgeführt.

Die Werte der Einfachstreualbedo für Ruß variieren zwischen 0,24 und 0,82. Die unterschiedlichen optischen Eigenschaften von Ruß in der Literatur sind auf unterschiedliche Morphologien („lockere“ Agglomerate oder kompakte Kugeln), Brechungsindizes und Dichten [Fuller *et al.*, 1999] aber auch verschiedene Brennstoffe zurückzuführen [Marley *et al.*, 2001].

Für Massenanteile von Ruß zwischen 5 % und 23 % variiert die Einfachstreualbedo sowohl für die interne als auch externe Mischung zwischen 0,6 und 0,9. Die Einfachstreualbedo der Kohlenstoff-Sulfat-Mischpartikel liegt im Bereich der kritischen Einfachstreualbedo für ländliche Gebiete. Der direkte Aerosoleffekt dieser Mischpartikel kann somit in Abhängigkeit

ihres Mischungszustandes und Rußgehalts zu einem positiven bzw. negativen Strahlungsantrieb führen, d.h. es ist nicht sicher, ob es zu einer Erwärmung oder Abkühlung führt.

Tabelle 6.2:

Literaturwerte für die Einfachstreueralbedo für Ruß und für externe und interne Mischungen von Ruß und Ammoniumsulfat. Wenn nichts anderes angegeben ist, gelten die Werte für trockenes Aerosol bei einer Wellenlänge von  $\sim 550\text{nm}$ .

Ruß	Externe Mischungen	Interne Mischungen		Literatur
<b>0,24</b> (für Butan) – <b>0,62</b> (für Holz)			Messung	[Colbeck <i>et al.</i> , 1997]
<b>0,34</b> für Dieselruß bei $\lambda$ = 488 nm <b>0,3</b> für $d = 0,554 \mu\text{m}$ für BC cluster			Messung	[Bruce <i>et al.</i> , 1991]
<b>0,74 – 0,82</b> für Biomasseverbrennung			Messung	[Reid and Hobbs, 1998]
	<b>0,6 – 0,7</b> abhängig vom Mischungszustand für „accumulation mode“ Partikel mit $\sim 23\text{Masse-\% Ruß}$			[Ackerman and Toon, 1981]
	<b>0,77 – 0,87</b> für 10 Masse-% Ruß	<b>0,71</b> (Rußkern) <b>0,75</b> (Rußmantel) <b>0,68</b> (homogene Mischung) für 10 Masse-% Ruß	Berechnung	[Lesins <i>et al.</i> , 2002]
	<b>0,84 – 0,96</b> 5-10 % Ruß, 70 % RH und $\lambda = 700 \text{ nm}$	<b>0,69 – 0,9</b> 5-10 % Ruß, 70 % RH und $\lambda = 700 \text{ nm}$	Berechnung	[Haywood and Shine, 1995]



## 7 Rechnungen und Ergebnisse

Die wichtigsten Parameter, die die optischen Eigenschaften von Partikeln beschreiben, sind der Brechungsindex, die Morphologie, der Mischungszustand und der Volumenanteil der absorbierenden Komponente bei intern gemischten Partikeln. Ziel dieser Arbeit ist, die Bedeutung der einzelnen Parameter und ihren Einfluss auf die optischen Eigenschaften von Partikeln abzuschätzen. Bei komplexeren Morphologien und Mischungszuständen soll zudem die Möglichkeit einer Vereinfachung der Parameter bewertet und die daraus resultierenden Abweichungen abgeschätzt werden. Betrachtet werden dazu reine Rußpartikel und Ruß-Ammoniumsulfat-Mischpartikel.

Zuerst wird der Einfluss des komplexen Brechungsindex (Kapitel 7.1.1) und der Partikelmorphologie (Kapitel 7.1.2) auf die optischen Eigenschaften von absorbierenden Partikeln untersucht. In den weiteren Kapiteln wird der Einfluss der Parameter Brechungsindex (7.2.1), Partikelmorphologie (7.2.2) für Partikel mit Kern-Mantel-Struktur und unterschiedlichen Mischungszuständen (tatsächliche Anordnung der absorbierenden Komponente in einer nichtabsorbierenden Matrix) intern gemischter Partikel (7.3) auf die optischen Eigenschaften beschrieben. Zum Abschluss werden die optischen Eigenschaften von zwei realen Ruß-Ammoniumsulfat-Mischpartikeln des LACE 98-Experiments untersucht (Kapitel 7.4).

### 7.1 Rußpartikel

In diesem Kapitel soll der Einfluss der Morphologie und des komplexen Brechungsindex auf die optischen Eigenschaften eines homogenen Partikels untersucht werden, bevor in den nächsten Kapiteln der Mischungszustand noch als weiterer Parameter hinzukommt und sich die verschiedenen Einflüsse dann überlagern.

#### 7.1.1 Brechungsindex

Wie in Kapitel 6.2 ausgeführt, ist der Brechungsindex für die wichtigste absorbierende Komponente des Aerosols, dem Ruß, nicht eindeutig festlegbar. Die Werte variieren zwischen  $1,25-0,25i$  für Graphitagglomerate mit einem Porenvolumen von 75 % und  $2,0-1,0i$  für reinen Graphit. In diesem Kapitel wird deshalb der Einfluss des Brechungsindex ( $m$ ) – sowohl unterschiedlicher Realteil ( $n$ ) als auch Imaginärteil ( $k$ ) – auf die optischen Parameter am Beispiel einer „Rußkugel“ untersucht. Der Realteil variiert zwischen  $n = 1$  und  $n = 2$ , der

Imaginärteil zwischen  $k = 0$  und  $k = 1$ . Als Referenzwert wird der in der Literatur für Rußcluster angegebene Wert von  $m = 1,56-0,47i$  verwendet [Ouimette and Flagan, 1982].

Die Werte der optischen Parameter Extinktions-, Absorptions- und Streueffizienzfaktor und Einfachstreueralbedo für Targets mit unterschiedlichen Realteilen sind in den Abbildungen A 7.1a-d im Anhang in Abhängigkeit des Targetdurchmessers graphisch dargestellt. Der Imaginärteil beträgt dabei für alle Targets  $k = 0,47$ . Die Ergebnisse für Targets mit unterschiedlichem Imaginärteil sind in den Abbildungen A 7.2a-d dargestellt. Der Realteil beträgt für diese Targets  $n = 1,56$ . Um den unterschiedlichen Einfluss von Realteil und Imaginärteil zu verdeutlichen, werden in Abbildung 7.1 die Differenzen der Einfachstreueralbedo in Abhängigkeit des Targetdurchmessers für Targets mit unterschiedlichem Realteil (Abb. 7.1a) und unterschiedlichem Imaginärteil (Abb. 7.1b) gezeigt. Wie erwartet beeinflusst der Realteil vorwiegend die Streueigenschaften (Abb. A 7.1c), der Imaginärteil hingegen überwiegend die Absorptionseigenschaften (Abb. A 7.2b) der Targets.

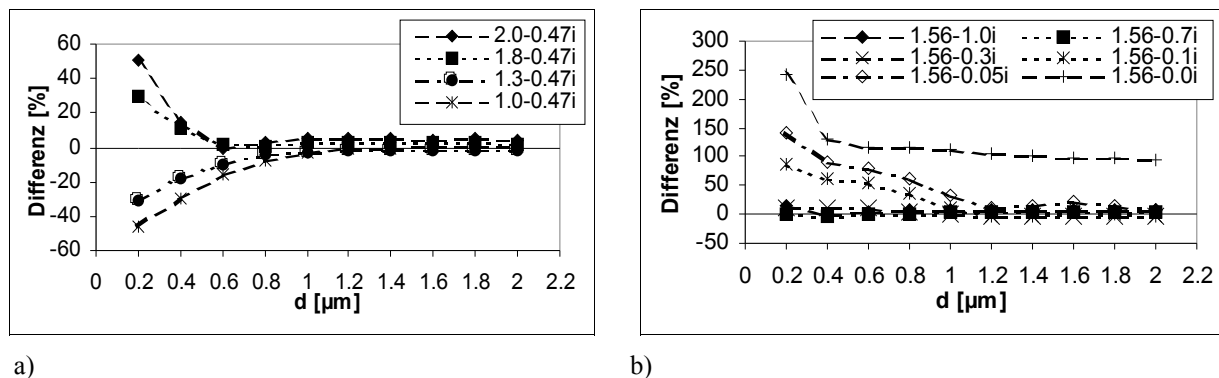


Abbildung 7.1:

a) Relative Differenz [%] der Einfachstreueralbedo für kugelförmige Targets mit unterschiedlichem **Realteil** in Abhängigkeit des Targetdurchmessers.

b) Relative Differenz [%] der Einfachstreueralbedo für kugelförmige Targets mit unterschiedlichem **Imaginärteil** in Abhängigkeit des Targetdurchmessers.

Wie beim Vergleich der Abbildungen 7.1a und 7.1b zu sehen ist, ist der Einfluss des Imaginärteils auf die Einfachstreueralbedo für Targets mit  $d < 0,8 \mu\text{m}$  deutlich größer als der des Realteils. Für beide Berechnungen nähern sich die Werte der Einfachstreueralbedo mit zunehmendem Targetdurchmesser einander bis auf 12 % an (Ausnahme  $m = 1,56-0,0i$ ).

Ein größer werdender Realteil wirkt sich in einer höheren Streuung und damit auch in einer höheren Extinktion aus. Die Erhöhung der Streuung führt zu einer höheren Einfachstreueralbedo des Targets. Mit zunehmendem Targetdurchmesser nähern sich die optischen Eigenschaften der Targets einander an. Für Durchmesser  $d < 0,8 \mu\text{m}$  können die Differenzen

der Einfachstreueralbedo zwischen den Targets bis zu 50 % erreichen. Für Durchmesser  $d > 0,8 \mu\text{m}$  beträgt die Abweichung zwischen den Einfachstreueralbedo hingegen nur noch maximal 11 %.

Änderungen im Imaginärteil machen sich nicht immer so deutlich im Streuverhalten wie im Absorptionsverhalten der Targets bemerkbar. Nur bei kleinen Imaginärteilen, d.h.  $k < 0,3$ , ändern sich die Streueigenschaften deutlich in Abhängigkeit von  $k$ . Für Imaginärteile mit  $k > 0,3$  und Durchmessern  $d > 0,6 \mu\text{m}$  betragen die Abweichungen zwischen den Streueffizienzfaktoren hingegen nur noch maximal 13 %. Mit zunehmendem Targetdurchmesser nähern sich die Absorptionseffizienzfaktoren der absorbierenden Targets (bis auf max. 13 % bei  $d = 2 \mu\text{m}$ ) einander an. Die Targets mit  $k = 1$  weisen für  $d < 0,4 \mu\text{m}$  die höchsten Absorptionseffizienzfaktoren auf. Für  $d = 2 \mu\text{m}$  hingegen zeigt das Target mit  $k = 0,3$  den größten Absorptionseffizienzfaktoren.

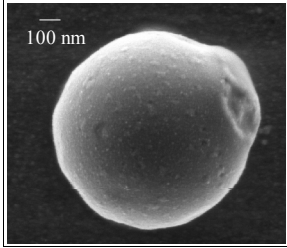
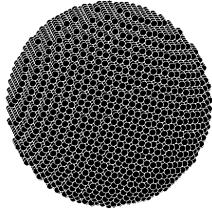
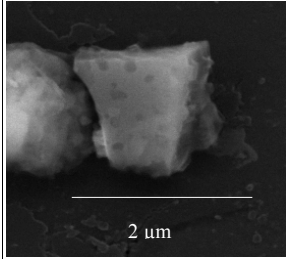
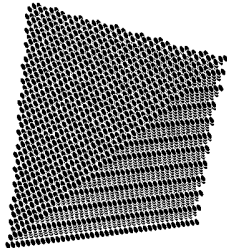
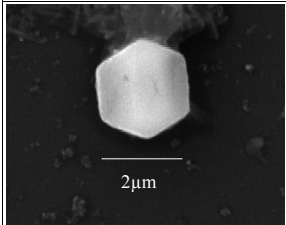
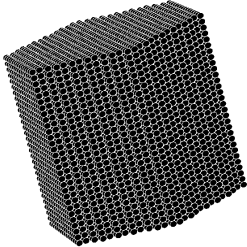
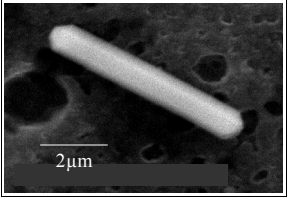
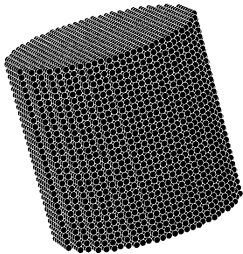
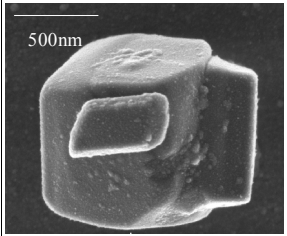
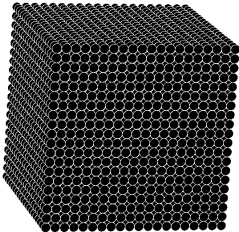
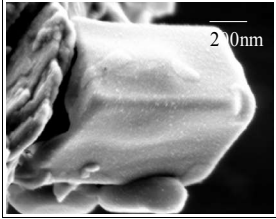
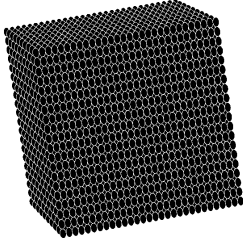
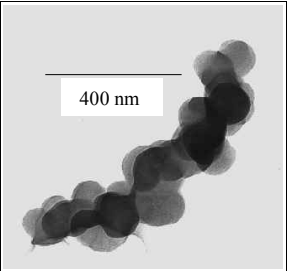
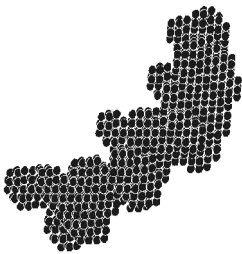
### 7.1.2 Morphologie

Die Einzelpartikelanalyse zeigt eine hohe Variation der Morphologien von Aerosolpartikeln. Einige Beispiele sind in Abbildung 7.2 aufgeführt. In diesem Kapitel soll der Einfluss dieser unterschiedlichen Morphologien auf die optischen Eigenschaften von Partikeln besprochen werden. Die optischen Parameter eines kugelförmigen Partikels werden als Referenzwerte zur Bewertung des Einflusses der Partikelmorphologie verwendet. Diese Normierung wird durchgeführt, da die optischen Eigenschaften von Aerosolpartikeln in Klimamodellen mit der Mie-Theorie, d.h. von kugelförmigen Partikeln, berechnet werden (z.B. *Taylor and Penner* [1994]).

Der Einfluss der Morphologie auf die optischen Parameter wird anhand einiger ausgewählter Beispiele diskutiert. Die von realen Partikeln abgeleiteten Targets für die DDSCAT-Berechnungen sind in Abbildung 7.2 dargestellt. Die ausgewählten Morphologien sind: Kugel, Würfel, Ellipsoid (Achsenverhältnis 5:4:4), Quader (Achsenverhältnis 5:4:2), Tetraeder, Zylinder mit Höhen/Durchmesser-Verhältnissen von (1:1), (1:5) und (5:1), Hexagon (Höhen/Durchmesser-Verhältnis 1:1) und simuliertes kettenförmiges Rußagglomerat. Dieses Target besteht aus 42 Kugeln (jede mit einem Durchmesser von 6 Dipolen), die in sieben Ebenen parallel zur Bildebene angeordnet sind. Dieses Target kann nur eine erste Näherung der fraktalähnlichen Struktur von Rußpartikeln darstellen. Trotzdem liefert es einen ersten Eindruck dafür, welche Differenzen zwischen den optischen Parametern einer Kugel und eines komplexen Partikels auftreten können.

Abbildung 7.2:

Elektronenmikroskopiebilder (Sekundärelektronenbilder der HRSEM, Hellfeldbild der TEM) verschiedener Aerosolpartikel und den daraus abgeleiteten Targets für die Berechnungen.

Mikroskopbild	simuliertes Target	Mikroskopbild	simuliertes Target
Kugel		Tetraeder	
			
Hexagon		Zylinder	
			
Würfel		Quader	
			
Rußagglomerat			
			

Um sowohl den Einfluss auf die Absorption als auch auf die Streuung untersuchen zu können, wurde ein komplexer Brechungsindex von  $m = 1,56 - 0,47i$  für die Targets angenommen. Die absoluten Werte der Extinktionseffizienzfaktoren (Abb. A 7.3a), der Absorptionseffizienzfaktoren (Abb. A 7.3b), der Streueffizienzfaktoren (Abb. A 7.3c) und der Einfachstreuquerschnitt (Abb. A 7.3d) sind im Anhang gegeben. Zudem sind die kleinsten und größten Werte der

relativen Differenzen für den gesamten Durchmesserbereich (0,2-2  $\mu\text{m}$ ) und die Dipolanzahlen der einzelnen Targets im Anhang in Tabelle A 7.1 aufgelistet.

Die Abweichungen zwischen den Extinktions-, Absorptions- und Streueffizienzfaktoren der nichtkugelförmigen Targets zu einer volumengleichen Kugel sind für kleine Targetdurchmesser geringer als für größere Durchmesser. So betragen bei den Berechnungen dieser Arbeit die Differenzen der Effizienzfaktoren für Partikel mit  $d < 0,4 \mu\text{m}$  ca. 20 %, für Durchmesser  $d = 2 \mu\text{m}$  hingegen bis zu 140 %. Zudem nehmen die Differenzen zwischen den optischen Eigenschaften zu, je stärker die Targetmorphologie von der Kugelform abweicht. So sind z.B. die Differenzen der Einfachstreualbedo für Targets mit den Formen Würfel, Hexagon und Zylinder (1:1) mit -5 % am geringsten. Die größten Differenzen zwischen den Einfachstreualbedo treten mit bis zu 40 % für das simulierte Rußagglomerat auf. Die Differenzen zwischen den Extinktions-, Absorptions- und Streueffizienzfaktoren sind deutlich größer als zwischen den Einfachstreualbedo. Die Werte für das Rußagglomerat liegen sowohl für die Absorption als auch für die Streuung für Durchmesser größer 0,8  $\mu\text{m}$  um den Faktor 2 oberhalb denen der Kugel. Da sowohl die Absorption als auch die Streuung der nichtkugelförmigen Targets größer als für eine Kugel sind, ergeben sich ähnliche Einfachstreualbedo mit einer Abweichung von 10 % (Ausnahme Rußagglomerat und Zylinder (1:5), (5:1)).

Die zylinderförmigen Targets (1:5 und 5:1) und das simulierte Rußagglomerat zeigen, dass die optischen Parameter aufgrund der Targetform, wenn diese deutlich von der Kugel abweicht, um den Faktor zwei von den Werten der Kugel abweichen können.

## 7.2 Unterschiedliche Mischungszustände

Bei intern gemischten Partikeln werden die optischen Eigenschaften nicht nur durch die Parameter Brechungsindex und Targetmorphologie sondern auch durch den Mischungszustand, d.h. die tatsächliche Anordnung der absorbierenden Komponente in der nicht-absorbierenden Matrix (Sulfatkomponente), und Volumenanteil der absorbierenden Komponente (Rußvolumenanteil) beeinflusst. In diesem Kapitel wird der Einfluss des Mischungszustandes in Abhängigkeit der Parameter Brechungsindex, Targetmorphologie und Rußvolumenanteil untersucht.

Der Einfluss des Brechungsindex in Kombination mit unterschiedlichen Mischungszuständen wird am Beispiel eines kugelförmigen Targets mit einem Rußvolumenanteil von 50 % betrachtet (Kapitel 7.2.1). Die verwendeten Ruß-Brechungsindizes sind  $m = 1,56-0,47i$ ,  $m = 1,56-1,0i$ ,  $m = 2,0-0,47i$ ,  $m = 2,0-1,0i$ .

Der Einfluss der Targetmorphologie wird zum einen in Abhängigkeit unterschiedlicher Rußvolumenanteile für die Morphologien Kugel, Würfel und Ellipsoid (Achsenverhältnis 5:4:4) (mit Kern-Mantel-Struktur) untersucht (Kapitel 7.2.2.1). Zum anderen wird der Einfluss der Morphologie in Abhängigkeit unterschiedlicher Mischungszustände für einen Rußvolumenanteil von 50 % für die Targetformen Kugel und Würfel besprochen (Kapitel 7.2.2.1). Der Brechungsindex der Rußkomponente beträgt hierfür  $m = 1,56 - 0,47i$ .

Der Einfluss des Rußgehaltes in Kombination mit den verschiedenen Mischungszuständen wird am Beispiel würfelförmiger Targets mit einem Rußvolumenanteil von 10 %, 30 % und 50 % ( $m = 1,56 - 0,47i$ ) untersucht (Kapitel 7.2.3).

Der Brechungsindex der nichtabsorbierenden Komponente (Ammoniumsulfat) beträgt immer  $m = 1,53 - 0,0i$ . Die Normierung der Berechnungen erfolgt mit einem kugelförmigen Target mit volumen-gemitteltem Brechungsindex. Die verschiedenen Brechungsindizes der Rußkomponente und die sich für unterschiedliche Rußvolumenanteile ergebenden volumen-gemittelten Brechungsindizes (Berechnung entsprechend Gleichung 6.1) sind in Tabelle 7.1 aufgeführt. Die verschiedenen Mischungszustände werden in Tabelle 7.2 definiert und durch Bildbeispiele für ein kugelförmiges und würfelförmiges Target mit 50Vol.-% Ruß veranschaulicht.

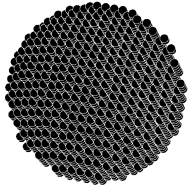
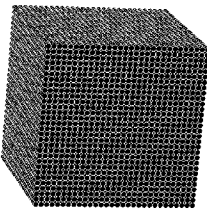
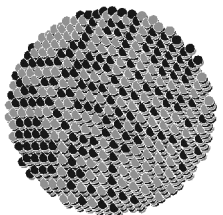
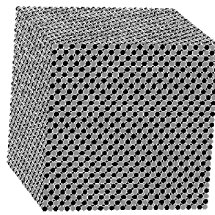
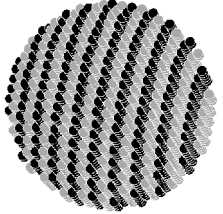
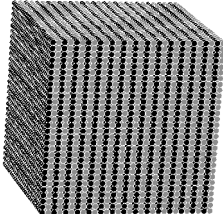
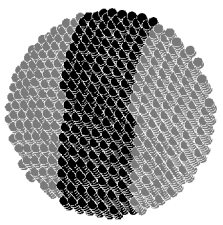
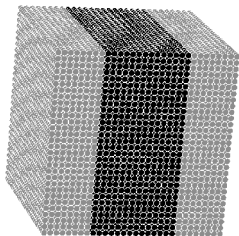
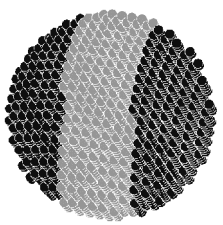
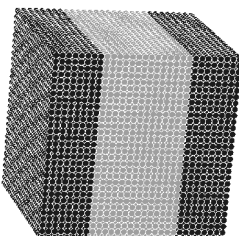
Tabelle 7.1:

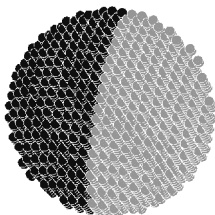
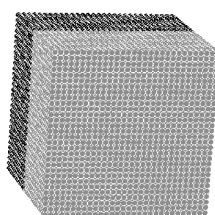
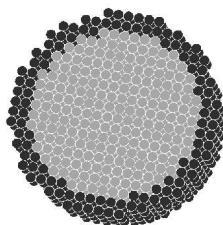
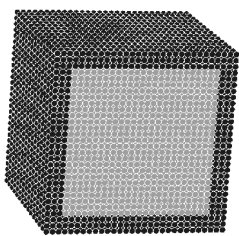
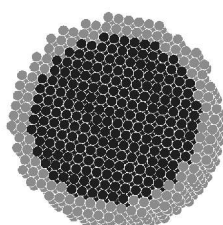
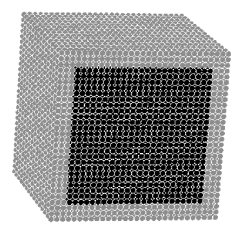
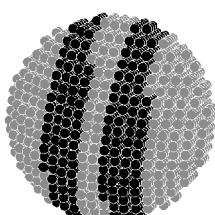
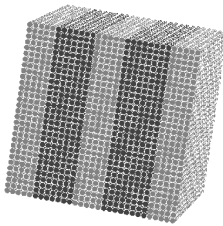
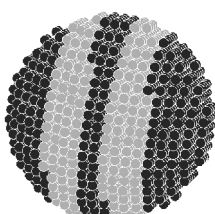
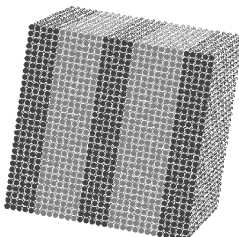
Volumengemittelte Brechungsindizes für verschiedene Brechungsindizes und Volumenanteile der Rußkomponente.

Brechungsindex der Rußkomponente	Rußvolumenanteil	Volumengemittelter Brechungsindex
$1,56 - 0,47i$	50 %	$1,545 - 0,235i$
$2,0 - 0,47i$	50 %	$1,765 - 0,235i$
$1,56 - 1,0i$	50 %	$1,545 - 0,5i$
$2,0 - 1,0i$	50 %	$1,765 - 0,5i$
$1,56 - 0,47i$	30 %	$1,539 - 0,141i$
$1,56 - 0,47i$	10 %	$1,533 - 0,047i$

Tabelle 7.2:

Definition der verschiedenen Mischungszustände und Bildbeispiele für ein kugelförmiges und würfelförmiges Target mit einem Rußvolumenanteil von 50 %.

Mischungszustand	Definition	Kugel	Würfel
Homogen	Homogenes Target mit volumengemitteltem Brechungsindex.		
Gleichmäßig	Die Dipole sind abwechselnd mit den beiden Brechungsindizes besetzt, um eine homogene Verteilung zu simulieren.		
Gestreift	Ebenen mit absorbierendem und nichtabsorbierendem Brechungsindex wechseln sich innerhalb des Targets ab.		
Mitte 1	Die absorbierende Komponente sitzt als Scheibe in der Mitte.		
Mitte 2	Die nichtabsorbierende Komponente sitzt als Scheibe in der Mitte.		

Mischungszustand	Definition	Kugel	Würfel
Halbiert	Das Target ist in eine absorbierende und eine nicht absorbierende Hälfte unterteilt.		
Rußmantel	Die absorbierende Komponente ist als Mantel um einen nicht-absorbierenden Kern angeordnet.		
Rußkern	Die absorbierende Komponente sitzt als Kern in einer nichtabsorbierenden Matrix.		
Außen-Mitte 1	Die nichtabsorbierende Komponente liegt mit jeweils einem Drittel ihres Volumenanteils an zwei gegenüberliegenden Außenflächen und in der Mitte des Targets.		
Außen-Mitte 2	Die absorbierende Komponente liegt mit jeweils einem Drittel ihres Volumenanteils an zwei gegenüberliegenden Außenflächen und in der Mitte des Targets.		



### 7.2.1 Einfluss verschiedener Brechungsindizes der absorbierenden Komponente

Am Beispiel eines kugelförmigen Targets (Rußvolumenanteil 50 %) wird der Einfluss des Brechungsindex der Rußkomponente auf die optischen Eigenschaften intern gemischter Partikel untersucht. Die Ruß-Brechungsindizes betragen  $m = 1,56-0,47i$ ,  $m = 1,56-1,0i$ ,  $m = 2,0-0,47i$  und  $m = 2,0-1,0i$ . Die unterschiedlichen Mischungszustände sind in Tabelle 7.2 beschrieben.

Der Verlauf der Extinktions-, Absorptions- und Streueffizienzfaktoren und der Einfachstreueralbedo für die Targets mit unterschiedlichem Brechungsindex der Rußkomponente sind im Anhang (Abb. A 7.4a-d bis A 7.7a-d) aufgeführt.

In den Abbildungen 7.4a-d werden die Differenzen der Einfachstreueralbedo für Targets mit unterschiedlichem Mischungszustand und Ruß-Brechungsindex gezeigt. In Tabelle A 7.2 sind die Differenzen der optischen Parameter aufgelistet. Als Referenz dienen kugelförmige Targets mit einem volumengemittelten Brechungsindex (sog. „homogenes“ Target) (siehe Tab. 7.1 und 7.2).

Die maximalen Differenzen zwischen den Einfachstreueralbedo zu einem „homogenen“ Target, die aufgrund unterschiedlicher Mischungszustände auftreten können, sind nahezu unabhängig vom Brechungsindex der absorbierenden Rußkomponente (Abb. 7.4). Die Differenzen variieren deutlich mit dem Targetdurchmesser. Wie u.a. in Abbildung 7.4 zu sehen ist, nehmen die Differenzen der Einfachstreueralbedo zwischen den Targets mit unterschiedlichen Mischungszuständen mit größer werdendem Targetdurchmesser ab (insbes. für  $d > 1 \mu\text{m}$ ). Die Absorption ist bei Targets mit einer inhomogenen Verteilung der beiden Komponenten geringer als bei einem „homogenen“ Target (Abb. A 7.4b-7b). Die Streuung und Extinktion ist hingegen höher als bei einem „homogenen“ Target (jeweils Abb. c und a in Abb. A 7.4-7). Die Einfachstreueralbedo ist für inhomogen gemischte Targets meist höher als für ein „homogenes“ Target (Abb. A 7.4d-7d).

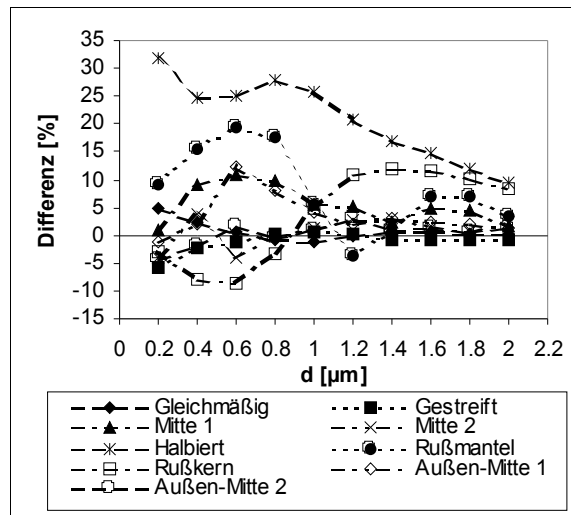
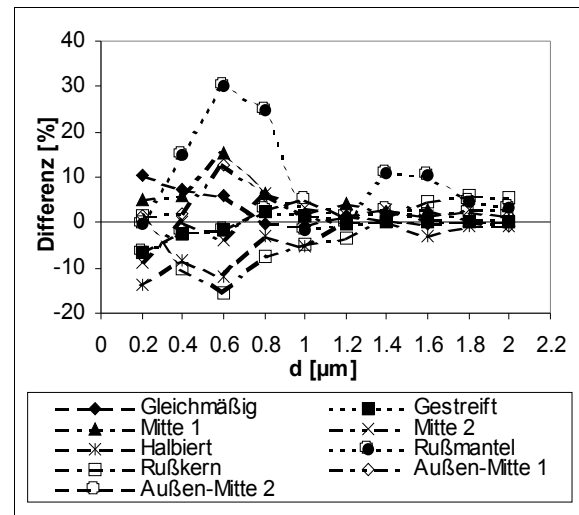
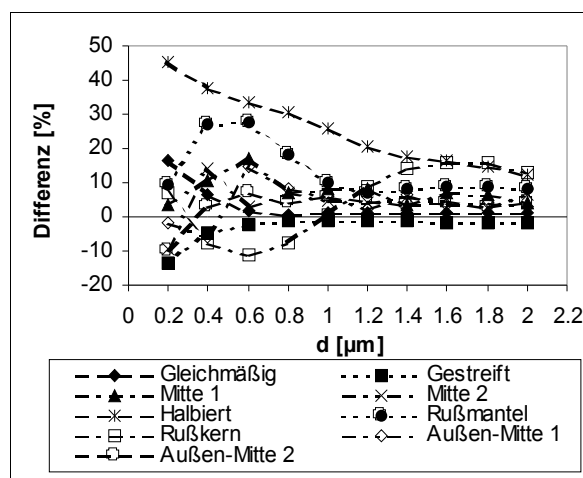
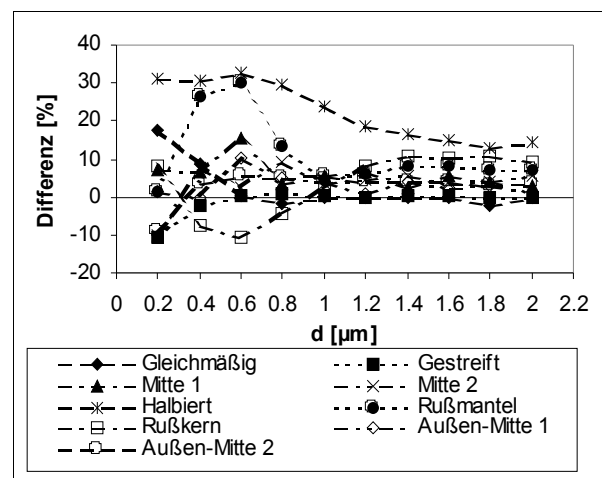
7.4a)  $m = 1,56-0,47i$ 7.4b)  $m = 2,0-0,47i$ 7.4c)  $m = 1,56-1,0i$ 7.4d)  $m = 2,0-1,0i$ 

Abbildung 7.4:

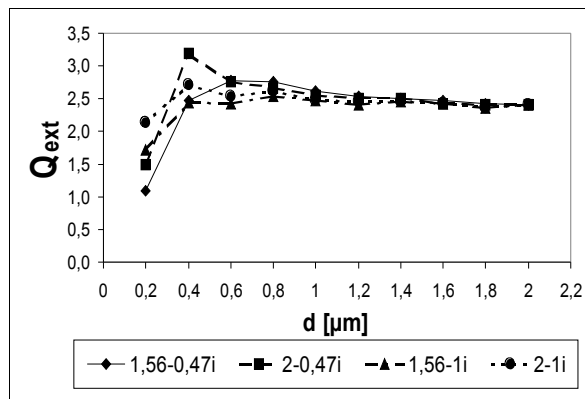
Relative Differenzen [%] zwischen den Einfachstreueralbedo der Targets mit unterschiedlichen internen Mischungszuständen. Die „homogenen“ Targets stellen die Referenzwerte.

a) Ruß-Brechungsindex  $m = 1,56-0,47i$ , b)  $m = 2,0-0,47i$ , c)  $m = 1,56-1,0i$ , d)  $m = 2,0-1,0i$ .

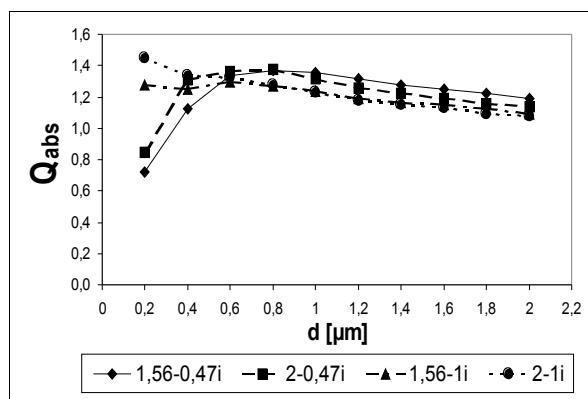
Die geringsten Abweichungen von 5 % für  $d > 1 \mu\text{m}$  zu einem „homogenen“ Target treten, wie erwartet, für Targets mit einer möglichst homogenen Verteilung beider Komponenten auf (Mischungszustände „Gleichmäßig“ und „Gestreift“). Die Mischungszustände mit einer möglichst großen Trennung der beiden Komponenten („Halbiert“, „Rußmantel“ und „Rußkern“) zeigen die größten Differenzen mit 30 % für  $d > 1 \mu\text{m}$  zu einem „homogenen“ Target.

In Tabelle A 7.3 sind die Differenzen zwischen den optischen Parametern Extinktions-, Absorptions- und Streueffizienzfaktor sowie Einfachstreueralbedo zwischen den Targets mit dem selben Mischungszustand aber unterschiedlichem Ruß-Brechungsindex aufgeführt. Die Werte der Targets mit einem Ruß-Brechungsindex von  $m = 1,56-0,47i$  wurden als Referenz

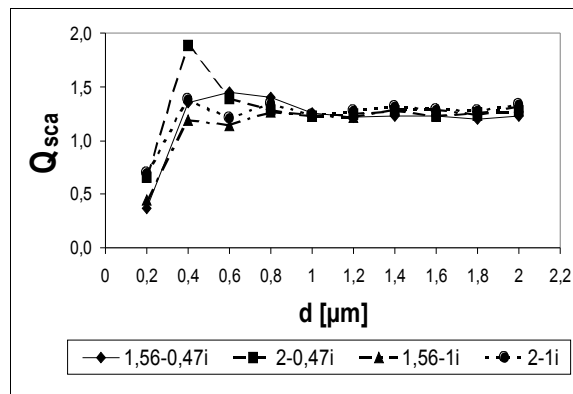
verwendet. Die Abbildungen 7.5a-d zeigen exemplarisch den Verlauf der optischen Eigenschaften des Mischungszustandes „Mitte 2“ in Abhängigkeit des Targetdurchmessers. Die absoluten Werte der optischen Parameter aufgeteilt für jeden Mischungszustand in Abhängigkeit des Targetdurchmessers sind im Anhang in Abb. A 7.8-7.11 aufgeführt.



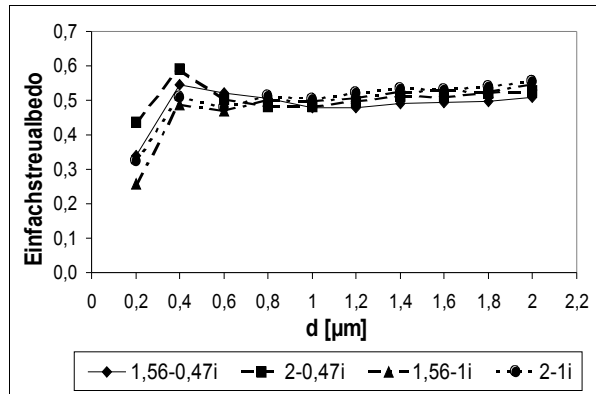
7.5a)



7.5b)



7.5c)



7.5d)

Abbildung 7.5:

Extinktions- (a), Absorptions- (b), Streueffizienzfaktor (c) und Einfachstreuualbedo (d) in Abhängigkeit des Targetdurchmessers für den Mischungszustand „Mitte 2“.

Am deutlichsten spiegelt sich der Einfluss der unterschiedlichen Real- und Imaginärteile des Brechungsindex beim Vergleich der Absorptions- und Streueffizienzfaktoren wider (Abb. 7.5 b/c und A 7.9 und 10). Die größten Abweichungen treten für Targetdurchmesser  $d < 1 \mu\text{m}$  auf. In diesem Durchmesserbereich spalten sich die Absorptionseffizienzfaktoren in zwei Gruppen gemäß des Imaginärteils von  $k = 0,47$  bzw.  $k = 1,0$  auf. Zwischen den Gruppen treten Abweichungen bis zu 100 % auf. Die unterschiedlichen Realteile von  $n = 1,56$  bzw.  $n = 2,0$  haben nur einen geringen Einfluss auf den Absorptionseffizienzfaktor, die Abweichungen betragen maximal 20 % (Ausnahme: „Halbiert“ mit  $m = 2,0-0,47i$ ).

Auch die Differenzen zwischen den Streueffizienzfaktoren sind für Targetdurchmesser  $d < 1 \mu\text{m}$  mit bis zu 100 % am größten. Es findet hingegen keine Aufspaltung der Targets in

zwei Gruppen gemäß den Realteilen von  $n = 1,56$  bzw.  $n = 2,0$  statt. Für Targetdurchmesser  $d > 1 \mu\text{m}$  betragen die Differenzen zwischen den Targets ca. 11 %, nur die Mischungszustände „Rußmantel“, „Rußkern“ und „Halbiert“ weisen Differenzen von bis zu 30 % auf.

Trotz der zum Teil großen Differenzen zwischen den Absorptions- und Streueffizienzfaktoren der Targets mit unterschiedlichen Ruß-Brechungsindizes sind die Werte der Einfachstreu-albedo mit Abweichungen von maximal ca. 40 % bei Targetdurchmessern von  $d = 0,2 \mu\text{m}$  und von maximal ca. 15 % für  $d > 1 \mu\text{m}$  recht gering (Ausnahme: „Halbiert“ mit  $m = 2,0-0,47i$ ) (Abb. 7.5d und Abb. A 7.11).

Ein Vergleich der Einflüsse der Brechungsindizes und der unterschiedlichen Mischungszustände auf die optischen Parameter zeigt, dass die größten Abweichungen beider Parameter für Targets mit Durchmessern  $d < 1 \mu\text{m}$  auftreten. Der Einfluss des Brechungsindexes überwiegt gegenüber dem Einfluss des Mischungszustandes.

### 7.2.2 Morphologie

Die optischen Eigenschaften von Partikeln werden, wie schon in Kapitel 7.1.2 angesprochen, von deren Morphologie beeinflusst. In diesem Kapitel soll nun der Einfluss der Morphologie auch auf Targets mit unterschiedlichen Rußvolumenanteilen und Mischungszuständen untersucht werden.

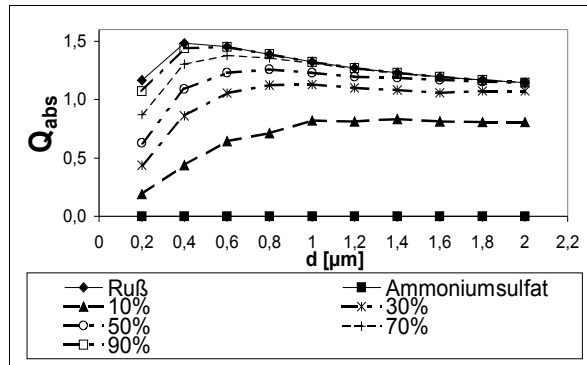
Die ersten nichtkugelförmigen Partikel, die in Klimamodellen berücksichtigt wurden, sind Ellipsoide [Pilinis and Li, 1998]. Die Ellipsoidform und zusätzliche die Würfelform - als eine einfache, symmetrische Form - werden deshalb neben der Kugelform in diesem Kapitel betrachtet. In der Literatur werden inhomogen gemischte Partikel in Aerosolmodellen als homogene Kugeln mit einem volumengemittelten Brechungsindex oder als Kugeln mit den Kern-Mantel-Strukturen „Rußmantel“ und „Rußkern“ beschrieben [Jacobson, 2000]. Die „Rußmantel“-Struktur der Ruß-Ammoniumsulfat-Mischpartikel entsteht, wenn sich Rußpartikel an Sulfatpartikel anlagern. Wenn die Rußpartikel als Kondensationskerne für Sulfatpartikel dienen, entstehen Mischpartikel mit einer „Rußkern“-Struktur [Ackerman and Toon, 1981]. Diesen Kern-Mantel-Strukturen wird bei der Betrachtung des Aspektes unterschiedlicher Rußgehalt (10-90 %) eines intern gemischten Partikels besondere Bedeutung beigemessen. Weitere Untersuchungen des Mischungszustandes werden bei einem Rußvolumenanteil von 50 % für die Morphologien Würfel und Kugel durchgeführt. Um die Bedeutung des Einflusses von Targetmorphologie und Mischungszustand abschätzen zu können, werden Targets mit unterschiedlicher Morphologie und/oder Mischungszustand aber gleichem Ruß-

gehalt miteinander verglichen. Der Brechungsindex der absorbierenden Komponente beträgt  $m = 1,56 - 0,47i$ .

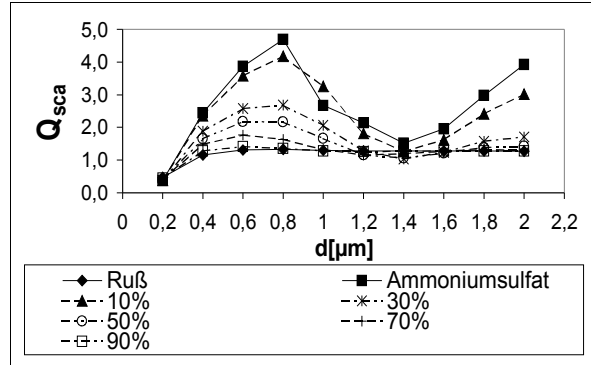
Die optischen Parameter der Targets mit unterschiedlicher Morphologie und/oder Mischungszustand nähern sich mit steigendem Rußgehalt der Targets einander an. Die Bedeutung der Kenntnis des Mischungszustandes und der Morphologie nimmt mit steigendem Rußgehalt (insbesondere größer 50 %) für intern gemischte Partikel ab. Der Einfluss des Rußgehaltes auf die optischen Parameter ist dabei unabhängig von der Targetmorphologie.

#### **7.2.2.1 Kern-Mantel-Strukturen**

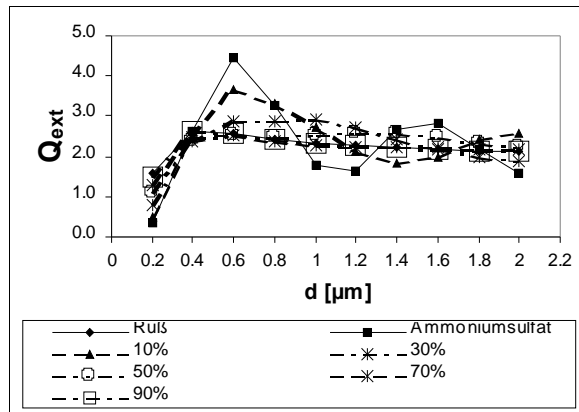
Der Einfluss des Mischungszustandes (Rußkern, Rußmantel und Homogen) in Abhängigkeit des Rußgehaltes wurde für die drei Targetmorphologien (Kugel, Würfel, Ellipsoid) zuerst getrennt betrachtet. Mit zunehmendem Rußgehalt nimmt das Absorptionsvermögen der Targets zu (Abb. 7.6a), das Streuvermögen (Abb. 7.6b) und das Extinktionsvermögen (Abb. 7.6c) hingegen werden geringer. Die Einfachstreueralbedo nimmt ebenfalls mit zunehmendem Rußgehalt ab (Abb. 7.6d). Die optischen Eigenschaften sind im Anhang ausführlich in den Abbildungen A 7.12 (Kugel), A 7.13 (Würfel) und A 7.14 (Ellipsoid) für die Mischungszustände „Rußmantel“ und „Rußkern“ und in Abbildung A 7.15 für die „homogenen“ Mischungszustände aller drei Morphologien aufgeführt. Zusätzlich zu den Werten der intern gemischten Targets sind die Werte der reinen Ruß- und Ammoniumsulfatpartikel mit eingezeichnet.



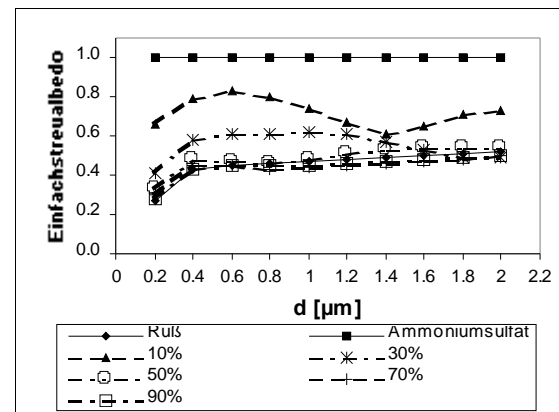
7.6a)



7.6b)



7.6c)



7.6d)

Abbildung 7.6:

a) Absorptionseffizienzfaktoren kugelförmiger Targets mit „Rußmantel“-Struktur, b) Streueffizienzfaktoren würfelförmiger Targets mit „Rußmantel“-Struktur, c) Extinktionseffizienzfaktoren ellipsoidförmiger Targets mit „Rußkern“-Struktur und d) Einfachstreuualbedo ellipsoidförmiger Targets mit „Rußkern“-Struktur für verschiedene Rußgehalte in Abhängigkeit des Targetdurchmessers.

Für einen Rußvolumenanteil von 50-70 % (abhängig vom Mischungszustand) und Targetdurchmessern  $d > 1 \mu\text{m}$  sind die Einfachstreuualbedo der Ruß-Ammoniumsulfat-Mischpartikel geringer als für ein reines Rußpartikel. Die Differenzen zwischen den optischen Parametern für die Mischungszustände „Rußmantel“ und „Rußkern“ zu einem „homogenen“ Target nehmen mit zunehmendem Rußgehalt für alle drei Targetmorphologien deutlich ab (Tab. A 4.1). Ab einem Rußgehalt von 50-70 % sind dies z.B. für den Absorptionseffizienzfaktor Abweichungen von 9 %, für die Einfachstreuualbedo ca. 14 % (Tab. A 4.1: Homogen/Mantel, Homogen/Kern). Die Absorption wird von den Targets mit „Rußmantel“- bzw. „Rußkern“-Struktur gegenüber einem „homogenen“ Target eher unterschätzt, die Streuung hingegen überschätzt. Die Differenzen zwischen den Absorptionseffizienzfaktoren sind geringer als für die Streueffizienzfaktoren. Das Minimum der Streueffizienzfaktoren zwischen den beiden Maxima bei Durchmessern von  $d = 0,6-0,8 \mu\text{m}$  und  $d = 1,6-2 \mu\text{m}$  für Targets mit Rußvolumenanteilen kleiner 50 % (Abb. A 7.12-14) fällt für die verschiedenen Mischungs-

zustände nicht zusammen, was zu der hohen Differenz zwischen den Streueffizienzfaktoren führt. Die Differenz zwischen einem „Rußkern“-Target und einem „homogenen“ Target sind höher als zwischen einem „Rußmantel“ und „homogenem“ Target.

Bei einer Normierung mit einem „homogenen“ Target der jeweiligen Targetform zeigt sich, dass bei allen drei Targetmorphologien der Rußgehalt in Kombination mit dem Mischungszustand den gleichen Einfluss auf die optischen Eigenschaften ausübt (Tab. A 4.1). Der Vergleich zwischen den Kern-Mantel-Strukturen zeigt, genauso wie im Vergleich zu einem „homogenen“ Target, dass die Differenzen zwischen den optischen Parametern mit zunehmendem Rußgehalt abnehmen (Tab. A 4.1: Kern-Mantel-Vergleich, Homogen/Mantel, Homogen/Kern). Die Differenzen entsprechen in etwa den Differenzen zwischen einem „Rußkern“ und einem „homogenen“ Target. Beim Vergleich von „Rußmantel“ und „homogenem“ Target sind die Differenzen hingegen deutlich geringer. Dies bedeutet, dass, wenn der Mischungszustand unbekannt ist, die Vereinfachung der Struktur durch ein „homogenes“ Target die Abweichungen gegenüber der Auswahl einer Kern-Mantel-Struktur nicht erhöht.

Der Einfluss der Morphologie wird anhand von Targets mit gleichem Mischungszustand und Rußgehalt betrachtet. Mit zunehmendem Rußgehalt nehmen die Differenzen zwischen den Targetmorphologien ab (Tab. A 4.1: „homogenes“ Target, Mantel, Kern). Die Differenzen zwischen den optischen Parametern sind zwischen der Kugel- und Würfelform (Tab. A 4.1: K/W) am geringsten und zwischen der Würfel- und Ellipsoidform (Tab. A 4.1 W/E) am größten. Wie aus Abbildung 7.7 und Abbildung A 7.15 ersichtlich ist, sind die Differenzen zwischen den optischen Parametern für Targetdurchmesser  $d < 0,4 \mu\text{m}$  sehr gering (z.B.  $\pm 5 \%$  in  $Q_{\text{ext}}$  für „homogene“ Targets). Die maximalen Differenzen treten für Durchmesser zwischen  $d = 0,6 \mu\text{m}$  und  $d = 1,4 \mu\text{m}$  auf. Für Targets mit Rußvolumenanteilen kleiner  $\sim 50 \%$  können die Differenzen zwischen den Targetmorphologien z.B. für die Einfachstreueralbedo bis zu  $33 \%$  und für den Streueffizienzfaktor bis zu  $63 \%$  betragen.

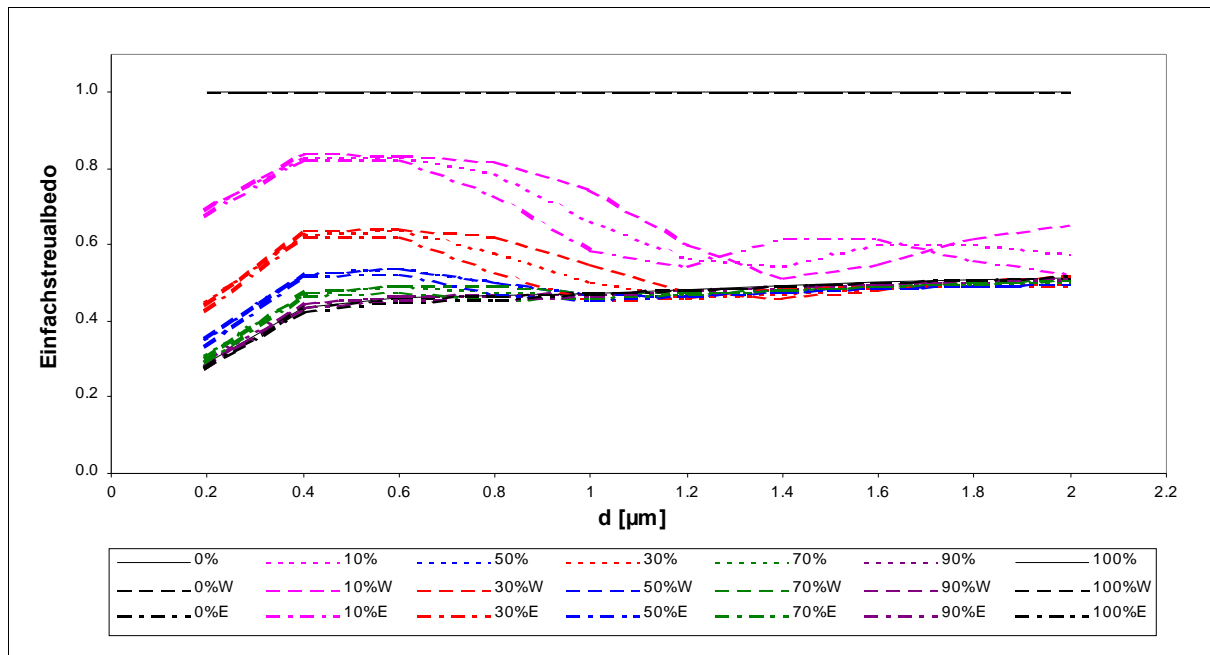


Abbildung 7.7:

Einfachstreueralbedo „homogener“ Targets mit den Morphologien Kugel (K), Würfel (W) und Ellipsoid (E) in Abhängigkeit des Targetdurchmessers für verschiedene Rußgehalte.

Die Differenzen zwischen den optischen Eigenschaften der Targets mit unterschiedlicher Morphologie sind für die Mischungszustände „Rußmantel“, „Rußkern“ und „Homogen“ sehr ähnlich. Die optischen Parameter zwischen den Targets mit gleichem Mischungszustand und unterschiedlicher Morphologie (Tab. A 4.1: Mantel, Kern) sind geringer als zwischen Targets gleicher Morphologie und unterschiedlicher Kern-Mantel-Struktur (Tab. A 4.1: Kern-Mantel-Vergleich). Daraus folgt, dass der Mischungszustand des Targets den Einfluss der unterschiedlichen Targetmorphologie kaum beeinflusst. Unterschiedliche Mischungszustände können den Einfluss der Targetmorphologie auf die optischen Eigenschaften eines Targets übertreffen.

Werden die beiden Parameter Mischungszustand und Morphologie kombiniert, nehmen die Differenzen zwischen den betrachteten Targets zu. Der gemeinsame Einfluss setzt sich dabei nichtlinear aus den einzelnen Einflüssen zusammen (Tab. A 4.1: Mischungszustand-Morphologie-Vergleich). Die Differenzen zwischen den optischen Parametern nehmen dabei nur geringfügig mit zunehmendem Rußgehalt ab.

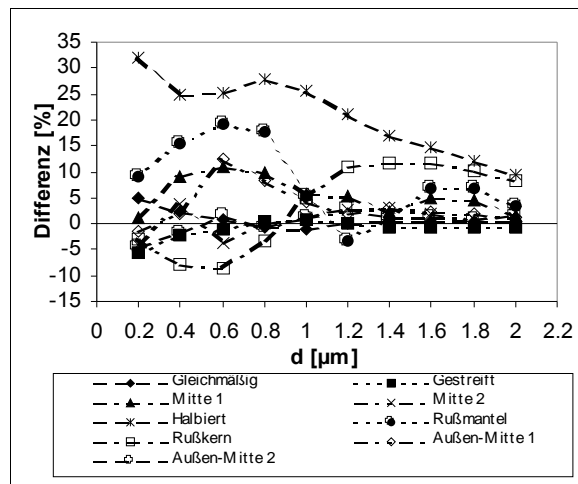


### 7.2.2.2 „Komplexere“ Mischungszustände

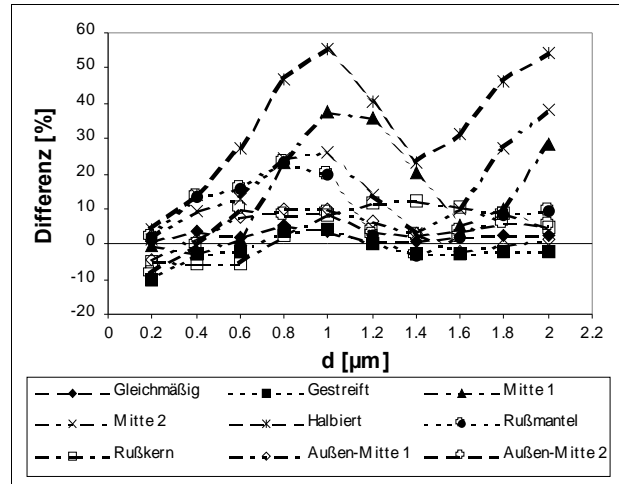
Neben den Kern-Mantel-Strukturen sind in Tabelle 7.2 weitere komplexere Mischungszustände aufgeführt, deren Einfluss auf die Effizienzfaktoren und die Einfachstreueralbedo kugelförmiger und würfelförmiger Targets mit einem Rußgehalt von jeweils 50 % untersucht wird. Da für die Kugelmorphologie die Ergebnisse der Berechnungen schon in Kapitel 7.2.1 für verschiedene Ruß-Brechungsindizes vorgestellt wurden, wird in diesem Kapitel das Augenmerk auf Gemeinsamkeiten und Unterschiede zwischen den beiden Morphologien gelegt.

Die Differenzen zwischen den optischen Eigenschaften sind sowohl für die kugelförmigen als auch würfelförmigen Targets abhängig von deren internem Mischungszustand. Für alle Mischungszustände zeigt sich, dass zwischen den Streueffizienzfaktoren größere Abweichungen auftreten als zwischen den Absorptionseffizienzfaktoren. Die Differenzen zwischen den Mischungszuständen zu einem „homogenen“ Target sind für die Würfelmorphologie meist größer als für das entsprechende kugelförmige Target. Die relativen Differenzen zwischen den Einfachstreueralbedo der verschiedenen Mischungszustände – mit den Werten der „homogenen“ Targets als Referenz – sind in Abbildung 7.8 dargestellt und in Tabelle A 7.5 ausführlich aufgelistet. Die absoluten Werte des Extinktions-, Absorptions- und Streueffizienzfaktors und der Einfachstreueralbedo in Abhängigkeit des Targetdurchmessers für das kugelförmige Target sind in Abbildung A 7.4 und für das würfelförmige Target in Abbildung A 7.16 aufgeführt.

Wie bei den kugelförmigen Targets zeigen die Mischungszustände „Gleichmäßig“ und „Gestreift“ der würfelförmigen Targets die niedrigsten Abweichungen zwischen den optischen Parametern zu einem „homogenen“ Target, z.B. 5 % zwischen den Einfachstreueralbedo der „gleichmäßigen“ Targets beider Morphologien. Der Mischungszustand „Halbiert“ zeigt für beide Morphologien die höchsten Abweichungen zu einem „homogenen“ Target; bis zu 32 % für die Kugelform und 55 % für die Würfelform zwischen den Einfachstreueralbedo. Dies ist auf die relativ gleichmäßige Verteilung der Ruß- und Sulfat-Komponente für die Mischungszustände „Gleichmäßig“ und „Gestreift“ bzw. die größtmögliche Trennung in „Halbiert“ zurückzuführen, die einem „homogenen“ Target mit gemitteltem Brechungsindex am nächsten kommen bzw. am weitesten davon entfernt sind.



7.8a) Kugel



7.8b) Würfel

Abbildung 7.8:

Relative Differenzen [%] zwischen den Einfachstreueralbedo der kugelförmigen (a) und würfelförmigen (b) Targets mit unterschiedlichen internen Mischungszuständen. Referenz sind die „homogenen“ Targets.

Der Vergleich der Effizienzfaktoren und der Einfachstreueralbedo für die einzelnen Mischungszustände zwischen den beiden Targetmorphologien Kugel und Würfel ist in Tabelle 7.3 aufgeführt. Die Werte der kugelförmigen Targets wurden als Referenz genommen.

Tabelle 7.3:

Kleinste und größte Werte der relative Differenzen [%] des Extinktions- ( $Q_{\text{ext}}$ ), Absorptions- ( $Q_{\text{abs}}$ ) und Streueffizienzkoeffizient ( $Q_{\text{sca}}$ ) und der Einfachstreueralbedo ( $\omega$ ) zwischen den beiden Targetmorphologien Kugel und Würfel für verschiedene Mischungszustände (50 % Rußgehalt). Die Werte der Kugel dienen als Referenz.

Mischungszustand	$Q_{\text{ext}}$	$Q_{\text{abs}}$	$Q_{\text{sca}}$	$\omega$
Reines Rußtarget	+1 / +8	+1 / +8	-4 / +9	-5 / 0
Reines Ammoniumsulfattarget	-31 / +50	- / -	-31 / +50	0
Homogen	0	0	0	0
Gleichmäßig	-1 / +12	-2 / +6	-3 / +19	-4 / +6
Gestreift	0 / +12	0 / +8	-4 / +15	-5 / +3
Mitte 1	-14 / +39	-21 / +5	-22 / +38	-11 / +30
Mitte 2	-14 / +24	-21 / +4	-14 / +66	0 / +35
Halbiert	-19 / +31	-32 / +18	-21 / +90	-21 / +41
Rußmantel	0 / +19	+3 / +7	-4 / +36	-7 / +13
Rußkern	-1 / +12	-4 / +9	-3 / +19	-3 / +6
Außen-Mitte 1	-4 / +10	-3 / +11	-5 / +15	-4 / +5
Außen-Mitte 2	+2 / +16	-5 / +6	-2 / +26	-4 / +9

Die Differenz zwischen den Einfachstreueralbedo aufgrund der Targetmorphologie beträgt für ein reines Target mit Ruß-, Ammoniumsulfat- oder volumengemitteltem Brechungsindex maximal -5 %. Auch die Abweichungen der Absorptions- und Streueigenschaften von

maximal 9 % für ein Rußtarget bzw. „homogenes“ Target ist gering. Die Streueffizienzfaktoren zwischen den beiden Ammoniumsulfattargets weichen hingegen mit bis zu 50 % deutlich voneinander ab. Dass die optischen Eigenschaften zwischen den Targetmorphologien mit zunehmendem Rußgehalt abnehmen, steht in Einklang mit den Ergebnissen aus Kapitel 7.2.2.1. Die höchsten Differenzen treten bei allen Mischungszuständen für die Streueffizienzfaktoren und die niedrigsten für die Absorptionseffizienzfaktoren auf.

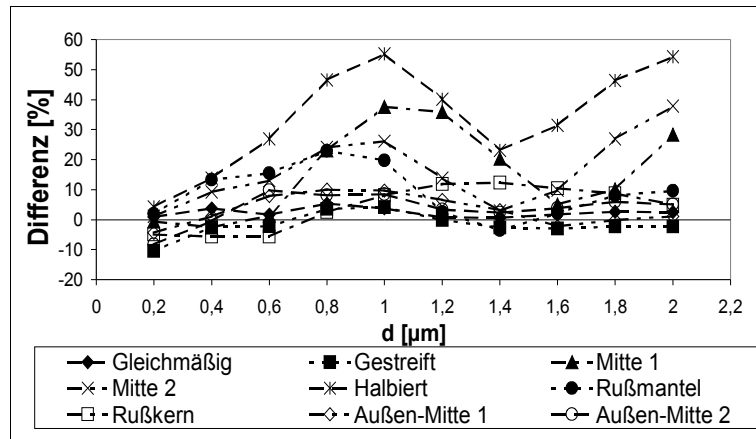
Wie auch bei dem Vergleich zwischen den Mischungszuständen mit einem „homogenen“ Target zeigt sich auch hier, dass die optischen Parameter zwischen den beiden Targetformen für Targets mit einer möglichst homogenen Verteilung beider Komponenten („Gleichmäßig“, „Gestreift“) am geringsten und für eine größtmögliche Trennung („Halbiert“) am höchsten sind. Während die Differenzen zwischen den optischen Eigenschaften beider Targetformen für die Mischungszustände „Gleichmäßig“, „Homogen“ und „Rußkern“ mit einer Differenz von  $\pm 6$  % noch im Bereich derer des reinen Rußtargets bzw. des „gemittelten“ Targets liegen, zeigen die Mischungszustände „Halbiert“, „Mitte 1 und 2“ mit bis zu 41 % eine deutliche Abweichung in der Einfachstreualbedo, die weit über den Einfluss der Targetmorphologie für ein „homogenes“ Target hinausgeht.

### 7.2.3 Rußgehalt

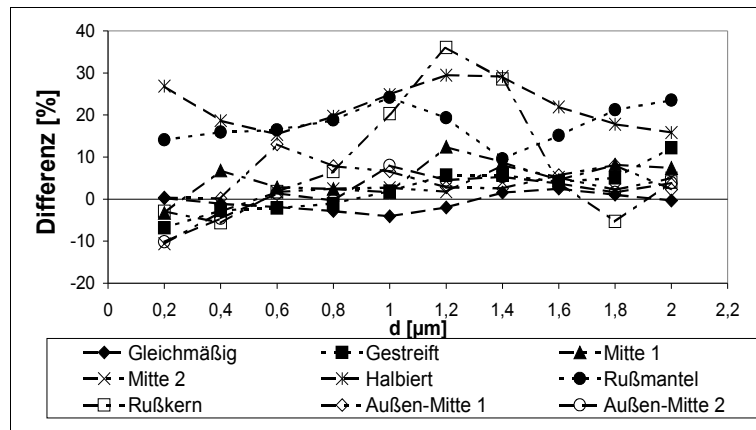
Der Einfluss der Kern-Mantel-Strukturen ist für Targets mit Rußgehalten kleiner 50 % von besonderer Bedeutung (siehe Kapitel 7.2.2.1). In diesem Kapitel wird nun untersucht, welchen Einfluss der Mischungszustand (siehe Tab. 7.2) auf die optischen Eigenschaften von Targets mit unterschiedlichen Rußgehalten hat. Untersucht werden würfelförmige Targets mit einem Rußvolumenanteil von 50 %, 30 % und 10 %. Der Brechungsindex der absorbierenden Komponente beträgt  $m = 1,56 - 0,47i$ . Für die Targets mit 30 % und 10 % Rußvolumen bedeutet der Mischungszustand „Halbiert“ eine Konzentration der absorbierenden Komponente an einer Außenseite. Für das Target mit 10 % Rußanteil sind die Mischungszustände „Gestreift“ und „Außen-Mitte 2“ identisch.

Die relativen Differenzen zwischen den Einfachstreualbedo der verschiedenen Mischungszustände sind in Abbildung 7.9 dargestellt (Referenz: „homogenes“ Target). In Tabelle A 7.7 sind zusätzlich die kleinsten und größten Werte der relativen Differenzen des Extinktions-, Absorptions- und Streueffizienzfaktors und der Einfachstreualbedo der Targets mit einem Volumenanteil von 50 %, 30 % und 10 % der absorbierenden Komponente aufgelistet. Die absoluten Werte des Extinktions-, Absorptions- und Streueffizienzfaktors und der Einfach-

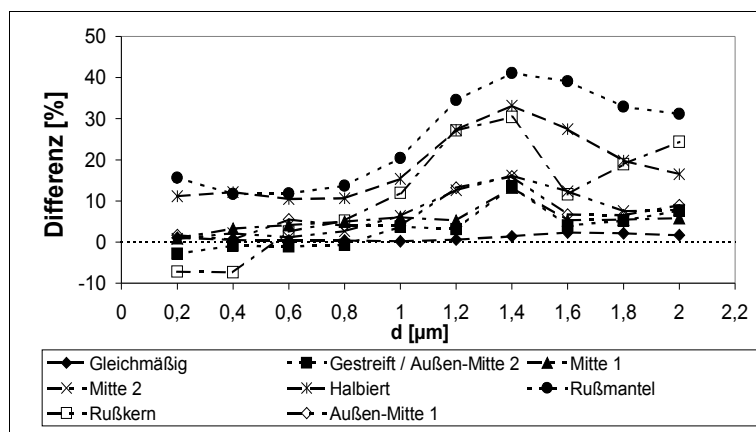
streuallbedo für die Targets mit einem Rußgehalt von 50 % sind in Abbildung A 7.16, von 30 % in Abbildung A 7.17 und von 10 % in Abbildung A 7.18 aufgeführt.



7.9a) 50Vol.-% Ruß



7.9b) 30Vol.-% Ruß



7.9c) 10Vol.-% Ruß

Abbildung 7.9:

Relative Differenzen [%] zwischen den Einfachstreuallbedo der würfelförmigen Targets mit einem Rußgehalt von (a) 50 %, (b) 30 % und (c) 10 %. Referenz sind die „homogenen“ Targets.

Die verschiedenen Mischungszustände zeigen unabhängig vom Rußgehalt höhere Extinktions- und Streueffizienzfaktoren und niedrigere Absorptionseffizienzfaktoren im Vergleich zu einem „homogenen“ Target. Die höhere Absorption der „homogenen“ Targets spiegelt sich in einer niedrigeren Einfachstreualbedo wieder (jeweils Abb. b und d in Abb.

A 7.16-18).

Die geringsten Abweichungen zwischen den optischen Parametern weisen die Mischungszustände „Gleichmäßig“ und „Gestreift“ für alle drei Rußgehalte auf, z.B.  $\pm 5\%$  zwischen den Einfachstreualbedo für die „gleichmäßigen“ Targets. Die höchsten Differenzen treten bei den Mischungszuständen „Halbiert“, „Rußmantel“ und „Rußkern“ für einen Rußgehalt von 30 % und 10 % auf. Für einen Rußgehalt von 50 % weisen die Mischungszustände „Halbiert“ und „Mitte 1 und 2“ die größten Differenzen auf.

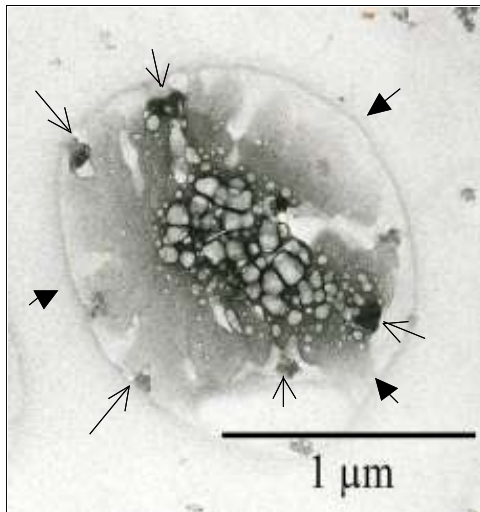
Die Differenzen zwischen den Absorptionseffizienzfaktoren sind bei einem Rußgehalt von 10 % mit bis zu  $-64\%$  deutlich größer als für die Rußgehalte 30 % und 50 % mit  $-34\%$  bzw.  $-38\%$  („Halbiert“). Die Differenzen zwischen den Streueffizienzfaktoren verringern sich mit abnehmendem Rußgehalt. Für Targets mit einem Rußgehalt von 50 % sind dies maximal über  $+100\%$  („Halbiert“), für 30 % Ruß ca.  $+80\%$  („Rußkern“) und für 10 % Ruß etwa  $+55\%$  („Rußkern“). Die maximalen Abweichungen (Betrag) aller Mischungszustände des Extinktionseffizienzfaktors und der Einfachstreualbedo sind für die Targets mit unterschiedlichem Rußgehalt ähnlich. Für den Extinktionseffizienzfaktor betragen die Differenzen 30-40 % und für die Einfachstreualbedo 36-55 %.

### 7.3 Reale Partikel des LACE 98 - Feldexperiments

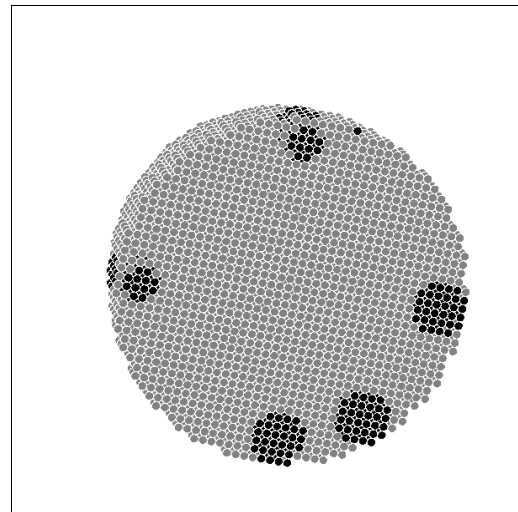
Zum Abschluss der Untersuchungen des Einflusses von Brechungsindex und Mischungszustand auf die optischen Parameter intern gemischter Partikel werden „reale“ Partikel simuliert und deren optische Eigenschaften berechnet. Dafür werden zwei Partikel, die während des LACE 98-Feldexperiments gesammelt wurden, betrachtet (Abb. 7.10 und 7.11). Dabei soll untersucht werden, ob die optischen Eigenschaften komplex aufgebauter, realer Partikel durch einfachere Mischungszustände angenähert werden können (Kapitel 7.3.1). Zudem wird der Einfluss des Ruß-Brechungsindex auf die optischen Eigenschaften der „realen“ Partikel untersucht (Kapitel 7.3.2).

Die „realen“ Partikel wurden anhand von Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)-Bildern simuliert. Die beiden Partikel wurden als Grenzfälle der unterschiedlichen Mischungen von intern gemischten Ruß-Ammoniumsulfat-Partikel ausgewählt. Bei dem „LACE 6%“-Partikel sind 6Vol.-% Ruß als Kugeln an bzw. nahe der Oberfläche platziert

(Abb. 7.10). Die 13Vol.-% Ruß des „LACE 13%“-Partikels befinden sich überwiegend in der Mitte des Partikels, können aber auch bis an den Rand des Partikel heranreichen (Abb. 7.11).



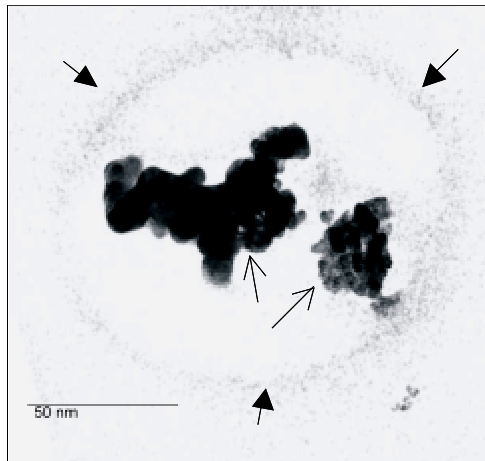
7.10a)



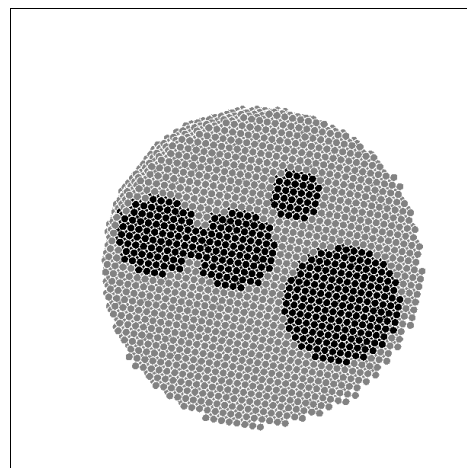
7.10b)

Abbildung 7.10:

a) TEM-Bild (Hellfeld) des „LACE 6%“-Partikels. Die gestrichelten Pfeile markieren die Rußeinschlüsse, die ausgefüllten Pfeile die Oberfläche des ehemaligen Ammoniumsulfatpartikels. b) Schnitt durch das simulierte Partikel. Die dunklen Bereiche stellen die Rußeinschlüsse dar.



7.11a)



7.11b)

Abbildung 7.11:

a) TEM-Bild (Hellfeld) des „LACE 13%“-Partikels. Die gestrichelten Pfeile markieren die Rußeinschlüsse, die ausgefüllten Pfeile die Oberfläche des ehemaligen Ammoniumsulfatpartikels. b) Schnitt durch das simulierte Partikel. Die dunklen Bereiche stellen die Rußeinschlüsse dar.

TEM-Bilder zeigen eine zweidimensionale Projektion der Partikel. Zur Umsetzung dieser Bilder in dreidimensionale Targets besteht daher Spielraum für Interpretationen bezüglich der Anordnung und des Volumenanteils der Rußkomponente. Die äußere Form der Partikel wurde durch eine Kugel angenähert. Die Dipolanzahl des sphärischen Targets beträgt 33552 Dipole.

Für das „LACE 6%“-Partikel wurden 2013 Dipole in Form von 15 Kugeln mit einem Durchmesser von je sechs Dipolen der absorbierenden Komponente zugewiesen. Beim „LACE 13%“-Partikel sind 4 362 Dipole mit dem Brechungsindex der Rußkomponente belegt. Sie sind in einer Kugel mit 15 Dipolen, in vier mit 10, in zwei mit 6, in einer mit 5 und in zwei Kugeln mit 2 Dipolen Durchmesser angeordnet. Teilansichten dieser Anordnungen sind in Abbildung 7.10b und 7.11b zu sehen. Beim Übergang zu größeren Targetdurchmessern ist beim DDSCAT-Programm zu beachten, dass sich die Dipole und damit die gesamte Struktur der intern gemischten Partikel linear vergrößern; d.h. nicht die „Komplexität“ der Agglomerate nimmt zu, sondern die „Primärpartikel“ der Rußkomponente vergrößern sich.

### 7.3.1 Mischungszustand

In diesem Kapitel wird untersucht, wie gut die optischen Eigenschaften komplexer „realer“ Partikel durch einfachere Mischungszustände angenähert werden können. Die Definition der verschiedenen Mischungszustände ist in Tabelle 7.4 (in Anlehnung an Tab. 7.2) aufgeführt. Zusätzlich zu den Ergebnissen der Berechnungen für die „Rußmatel“- und „Rußkern“-Targets mit dem DDSCAT-Programm werden die optischen Parameter auch mit dem Mie-Programm „bhcoat“ („Mie außen“, „Mie innen“) berechnet. Der Brechungsindex der Rußkomponente beträgt in diesem Kapitel  $m = 1,56-0,47i$ .

Tabelle 7.4:

Definition der unterschiedlichen Mischungszustände.

Mischungszustand	Definition
Homogen	Homogene Kugel mit einem entsprechend dem Volumen gemitteltem Brechungsindex $m = 1,532-0,028i$ für 6% Ruß, $m = 1,534-0,061i$ für 13% Ruß.
Rußmantel	Die absorbierende Komponente ist als Mantel um einen nichtabsorbierenden Kern angeordnet.
Rußkern	Die absorbierende Komponente sitzt als Kern in einer nichtabsorbierende Matrix.
Mie außen	Die absorbierende Komponente ist als Mantel um einen nichtabsorbierenden Kern angeordnet.
Mie innen	Die absorbierende Komponente sitzt als Kern in einer nichtabsorbierende Matrix.
Halbiert	Die absorbierende Komponente entspricht einem Kugelabschnitt.
Außen-Mitte 2	Die absorbierende Komponente sitzt als Kugelschicht in der Mitte des Targets.

### 7.3.1.1 „LACE 6%“-Partikel

In Tabelle A 7.8 sind die kleinsten und größten Werte der relativen Differenzen zwischen den optischen Parametern der verschiedenen Mischungszuständen und dem „LACE 6%“-Partikel als Referenz aufgeführt. In Abbildung A 7.19 sind die absoluten Werte des Extinktions-, Absorptions- und Streueffizienzfaktors und der Einfachstreualbedo in Abhängigkeit des Targetdurchmessers gegeben. Die Differenzen der Einfachstreualbedo zwischen den verschiedenen Mischungszuständen sind in Abbildung 7.12 dargestellt.

Die geringsten Abweichungen treten für ein „homogenes“ Target mit  $-7/+5$  % zwischen den Einfachstreualbedo auf. Wie erwartet zeigen die „Rußmantel“- und „Mie außen“-Targets aufgrund der oberflächennahen Verteilung der Rußkomponente nur geringfügig höhere Differenzen ( $-4/+14$  % der Einfachstreualbedo). Die höheren Abweichungen dieser beiden Mischungszustände sind auf die größeren Differenzen zwischen den Absorptionseffizienzfaktoren zurückzuführen. Die übrigen Mischungszustände „Rußkern“, „Mie innen“, „Halbiert“ und „Außen-Mitte 2“ weisen mit bis zu 36 % deutlich größere Differenzen in der Einfachstreualbedo zu dem „LACE 6%“-Partikel auf. Die hohe Abweichung wird sowohl durch hohe Differenzen zwischen den Streu- als auch Absorptionseffizienzfaktoren bedingt.

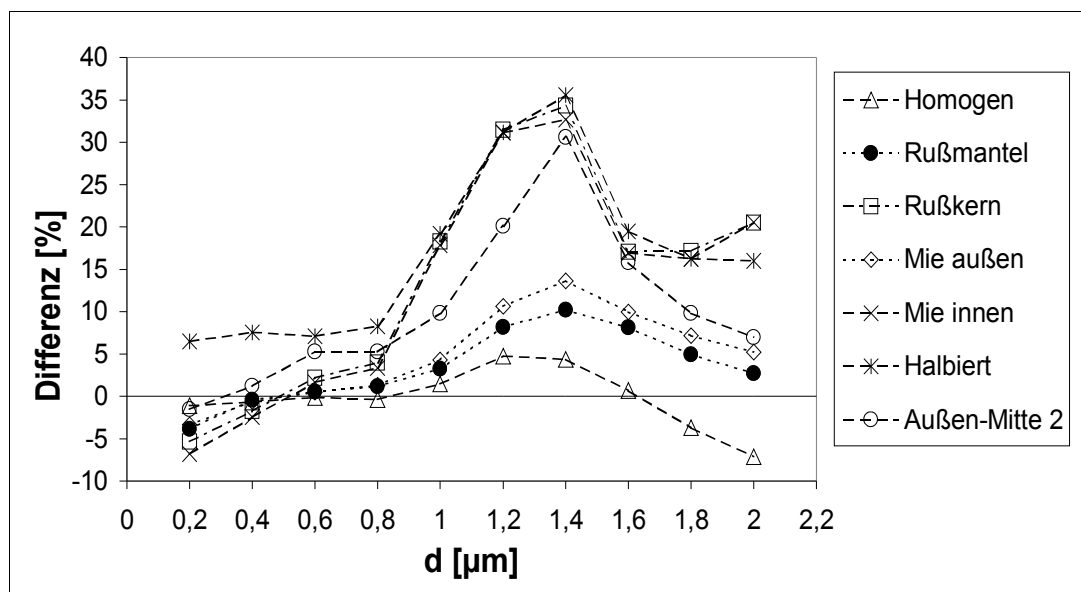


Abbildung 7.12:

Relative Differenzen [%] der Einfachstreualbedo zwischen den verschiedenen Mischungszuständen mit dem „LACE 6%“-Partikel als Referenz.



### 7.3.1.2 „LACE 13%“-Partikel

Die Differenzen der optischen Parameter zwischen Targets mit verschiedenen Mischungszuständen zu denen des „LACE 13%“-Partikels sind in Tabelle A 7.9 aufgeführt. In Abbildung A 7.20 sind die absoluten Werte des Extinktions-, Absorptions- und Streueffizienzfaktors und der Einfachstreualbedo in Abhängigkeit des Targetdurchmessers gegeben. Die Differenzen der Einfachstreualbedo zwischen den verschiedenen Mischungszuständen sind in Abbildung 7.13 dargestellt.

Im Gegensatz zu dem „LACE 6%“-Partikel zeigt hier nicht ein Mischungszustand für alle optischen Parameter die niedrigsten Abweichungen. Wie erwartet zeigen die Mischungszustände „Rußkern“ und „Mie innen“ die geringsten Differenzen des Extinktions- und Streueffizienzfaktors zu dem „LACE 13%“-Partikel. Der Mischungszustand „Homogen“ weist hingegen die geringsten Abweichungen des Absorptionseffizienzfaktors und damit auch der Einfachstreualbedo auf. Die größten Differenzen zwischen allen optischen Parametern zeigt der Mischungszustand „Halbiert“.

Die optischen Parameter des „LACE 13%“-Partikels, bei dem der Ruß sowohl in der Targetmitte als auch nahe der Oberfläche lokalisiert ist, werden durch keinen der vereinfachenden Mischungszustände korrekt beschrieben. Die Einfachstreualbedo, der für die Beschreibung des direkten Klimaeffekts von Aerosolen wichtigste Parameter, wird mit einer Abweichung von  $\pm 15\%$  durch ein „homogenes“ Target noch am „besten“ wiedergegeben.

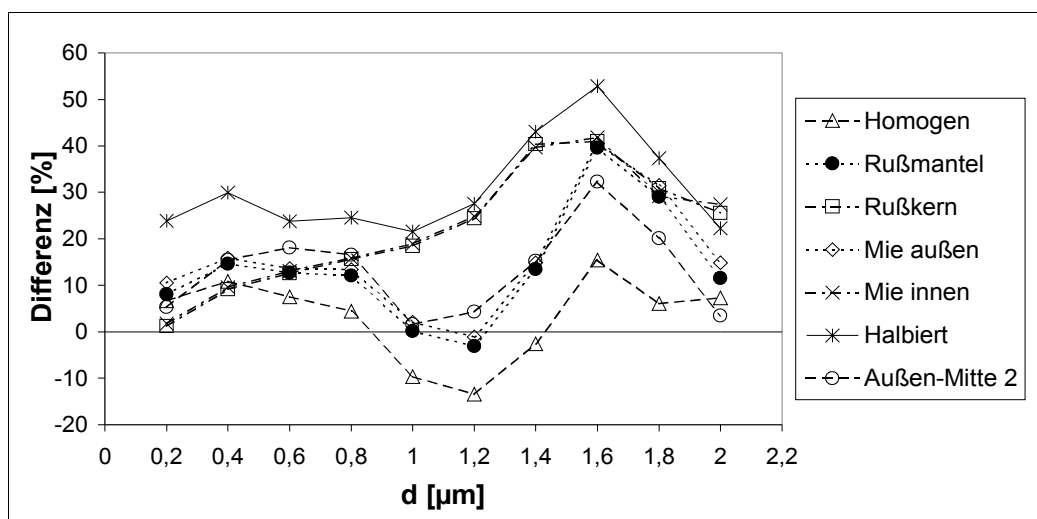


Abbildung 7.13:

Relative Differenzen [%] der Einfachstreualbedo zwischen den verschiedenen Mischungszuständen mit dem „LACE 13%“-Partikel als Referenz.

Die Differenzen zwischen den Mie- und DDSCAT-Berechnungen für die Mischungszustände „Rußkern“ und „Rußmantel“ betragen  $-2\%$  bzw.  $+3\%$  zwischen den Einfachstreualbedo.

Kann ein komplexer Mischungszustand durch eine Kern-Mantel-Struktur beschrieben werden, kann auch das Mie-Programm „bhcoat“ verwendet werden.

Ist der Mischungszustand eines komplexen Partikels nicht bekannt, oder nicht durch einen einfacheren Mischungszustand sinnvoll zu beschreiben, dann werden die optischen Parameter noch am ehesten von einem „homogenen“ Target korrekt beschrieben.

### 7.3.2 Verschiedene Brechungsindizes der absorbierenden Komponente

In diesem Kapitel wird der Einfluss unterschiedlicher Ruß-Brechungsindizes auf die optischen Parameter der „LACE“-Partikel betrachtet. Bei der Auswertung der Messungen und zur Berechnung optischer Aerosoleigenschaften wurden während des LACE 98-Feldexperiments unterschiedliche Brechungsindizes für die Rußkomponente verwendet  $m = 1,56-0,47i$  [Ebert *et al.*, 2002] und  $m = 1,75-0,44i$  [Bundke *et al.*, 2002], [Wex *et al.*, 2002]. Zusätzlich zu diesen beiden Brechungsindizes wurde der Wert  $m = 2,0-1,0i$  als Maximalwert für die Rußkomponente angenommen (siehe Tab. 6.1).

Die größten und kleinsten Werte der relativen Differenzen für den Extinktions-, Absorptions- und Streueffizienzfaktor und die Einfachstreualbedo sind für das „LACE 6%“-Partikel in Tabelle A 7.10 und für das „LACE 13%“-Partikel in Tabelle A 7.11 gegeben. Die Werte des Targets mit  $m = 1,56-0,47i$  dienen als Referenz. Die absoluten Werte der optischen Parameter in Abhängigkeit des Targetdurchmessers sind in Abbildung A 7.21 und A 7.22 dargestellt.

Für beide „LACE“-Partikel sind die Differenzen der optischen Parameter zwischen den Targets mit den Brechungsindizes  $m = 1,56-0,47i$  und  $m = 1,75-0,44i$  sehr gering.

Für das „LACE 6%“-Target weisen die Absorptionseffizienzfaktoren mit 13 % die höchsten Differenzen und die Extinktionseffizienzfaktoren und Einfachstreualbedo mit 3 % die niedrigsten auf. Auch die Differenzen des Extinktionseffizienzfaktors und der Einfachstreualbedo sind für das „LACE 13%“-Target mit 9 % am geringsten. Die höchsten Abweichungen treten für die Streueffizienzfaktoren mit 12 % auf.

Aufgrund des wesentlich größeren Imaginärteils sind die Absorptionseffizienzfaktoren der Targets mit  $m = 2,0-1,0i$  deutlich höher und weichen bis zu 80 % bzw. 90 % von den Referenzwerten ab. Die hohe Absorption bewirkt, dass die Einfachstreualbedo der Targets mit  $m = 2,0-1,0i$  mit bis zu 22 % unterhalb den Referenzwerten liegen.

Zur Berechnung der optischen Eigenschaften ist die Wahl des Ruß-Brechungsindex im Rahmen des LACE 98-Feldexperiments gegenüber des Mischungszustandes der intern gemischten Targets von untergeordneter Bedeutung.

## 8 Diskussion

Die Diskussion umfasst die Einzelpartikelanalyse der Aerosolproben vom LACE 98-Feldexperiment und die Berechnung der optischen Eigenschaften von Partikeln mit unterschiedlichen Morphologien, Brechungsindizes bzw. Volumenanteilen der absorbierenden Komponente und Mischungszuständen. Mit den Ergebnissen der Einzelpartikelanalyse werden die optischen Eigenschaften der LACE 98-Aerosole berechnet. Das Hauptaugenmerk liegt dabei auf dem Einfluss der Kohlenstoff-Sulfat-Mischpartikel auf die optischen Eigenschaften der Aerosole. Variiert werden der Brechungsindex der Ruß-Komponente, der interne und der interne/externe Mischungszustand der Mischpartikel.

### 8.1 Diskussion der Einzelpartikelanalyse

Die Diskussion der Ergebnisse der LACE 98-Feldmeßkampagne thematisiert die Probenahme, die Einzelpartikelanalyse, die Gruppeneinteilung, die Erstellung von Größen- und Volumenverteilungen und die Einteilung der Partikelgruppen.

#### 8.1.1 Probennahme

Die Konstruktion und Abscheidecharakteristika des verwendeten Kaskadenimpaktors sind bei *Weber* [1997] ausführlich beschrieben und diskutiert. Die Impaktoren wurden auf einem Messcontainer in 5 m Höhe direkt an eine Windfahne montiert, wodurch die Partikelverluste im Einlass-System minimiert wurden und die Öffnungen der Impaktoren immer in Richtung des Windes ausgerichtet waren (coaxiales und isokinetisches Sammeln).

Als Probenträger wurden für das hochauflösende Rasterelektronenmikroskop (HRSEM) Glaskohlenstoffträger und für das Transmissionselektronenmikroskop (TEM) mit Formvar Folie beschichtete Kupfernetze verwendet. Beide Probenträger sind elektrischleitend, so dass eine Bedampfung der Aerosolproben nicht erforderlich ist. Somit können Kontaminationen während der Probenpräparation ausgeschlossen werden. Der Verzicht auf eine Bedampfung mit Kohlenstoff ist für den Nachweis von Kohlenstoff und Stickstoff in der Probe wichtig, da diese Elemente u.a. in der Probe nachgewiesen werden sollen. Zudem wird der Stickstoff-Nachweis durch eine C-Bedampfung erschwert, da die Stickstoff  $K_{\alpha}$ -Strahlung sehr stark von Kohlenstoff absorbiert wird.

### 8.1.2 Einzelpartikelanalyse

Die Einzelpartikelanalyse im hochauflösenden Rasterelektronenmikroskop (HRSEM) und im Transmissionselektronenmikroskop (TEM) ist auf trockenes Aerosol beschränkt, da die Proben in den Elektronenmikroskopen Hochvakuum ausgesetzt sind, wodurch die flüchtigen Komponenten verloren gehen. Dies können sowohl Oberflächenfilme als auch Partikel aus leichtflüchtigen organischen Verbindungen, Nitraten oder Wasser sein, die teilweise oder vollständig verdampfen. *Pósfai et al.* [1998] untersuchten die Verringerung des Durchmessers bzw. des Volumens von Sulfatpartikeln, die durch das Hochvakuum in den Elektronenmikroskopen entstanden ist. Sie bestimmten dabei eine Reduktion des Durchmessers um bis zu 50 %, bzw. Volumenverluste von bis zu 75 %.

Während der Lagerung und der HRSEM-Analyse kann zudem ein Alterungsprozess der Partikel stattfinden. Durch z.B. Wasserverluste verringert sich die Größe der Partikel, während durch Kristallisation größere Partikel entstehen können. Die dadurch entstandenen Partikel waren in der Atmosphäre vorher so nicht vorhanden [*Pósfai et al.*, 1994]. In den Proben können auch Partikel mit einem Hof aus „Satellitenpartikeln“ auftreten. Eine Bestimmung der ursprünglichen Partikelgröße ist bei ihnen nicht mehr möglich. Die „Satellitenringe“ können sowohl durch das Zerplatzen kleiner Tropfen oder Partikel mit einem Flüssigkeitsfilm während der Abscheidung als auch durch Verdampfung flüchtiger Komponenten des Partikels entstehen (*Huang and Turpin* [1996] und darin aufgeführte Zitate).

Weitere Verluste an flüchtigen Komponenten erfolgen durch die Analyse selbst. Der Elektronenbeschuss führt dazu, dass sich Partikel (z.B. Ammoniumsulfat, Nitrate, organische Verbindungen) durch die absorbierte Energie so erhitzen, dass sie sich zersetzen und/oder verdampfen. Dies wurde u.a. auch von *McInnes et al.* [1997], *Pósfai et al.* [1994], *Post and Buseck* [1984] und *Sheridan et al.* [1993] beobachtet. Die Strahlinstabilität der Partikel wurde als zusätzliches Unterscheidungskriterium für Kohlenstoff-Sulfat-Mischpartikel und für Ammoniumsulfatpartikel verwendet. Sie führt auch dazu, dass einige Partikel, wie z.B. Nitrate, organische Verbindungen oder einige Sulfate (z.B. Ammoniumhydrogensulfat), nicht analysiert werden können, da sie sich vorher zersetzten.

### 8.1.3 Gruppeneinteilung

In der Literatur werden bei der Einzelpartikelanalyse mit Elektronenmikroskopen unterschiedliche Schwerpunkte gelegt. Gezielte Untersuchungen wurden bei einzelnen Partikelgruppen (z.B. *Katrinak et al.* [1992], *Pósfai et al.* [1995], *Pósfai et al.* [1999], *Wentzel* [2000]) zur Morphologie (z.B. *Katrinak et al.* [1993], *Martins et al.* [1998]) oder zur internen Struktur bzw. zu Überzügen von Partikeln (z.B. *Huang et al.* [1994a], *Okada et al.* [2001], *Reid and Hobbs* [1998]) durchgeführt. Aber auch umfassende Analysen von Aerosolen hinsichtlich ihrer Zusammensetzung, Morphologie, Größe und internem Mischungszustand, wie sie in der vorliegenden Arbeit vorgestellt wurden, werden in der Literatur beschrieben (u.a. *Chabas and Lefevre* [2000], *Ebert* [2000], *Ebert et al.* [2000], *Li et al.* [2003], *Liu et al.* [2000], *McInnes et al.* [1997], *Parungo et al.* [1992], *Pósfai et al.* [2003]).

In der Literatur werden neben der „manuellen“ Analyse der Aerosolpartikel (z. B. *Ebert et al.* [2000], *Pósfai et al.* [2003]) auch automatisierte Verfahren zur Einzelpartikelanalyse verwendet (z.B. *Liu et al.* [2000], *Weinbruch et al.* [1997]). Während die Klassifizierung bei der manuellen Analyse anhand von Elementzusammensetzung, Morphologie und Strahlstabilität erfolgt, wird bei den automatisierten Verfahren ausschließlich die chemische Zusammensetzung der Partikel berücksichtigt.

In der vorliegenden Arbeit basiert die Einteilung in Partikelgruppen auf der Elementzusammensetzung, der Morphologie und der Stabilität der Partikel im Elektronenstrahl. Die Elementzusammensetzung wird mit der energiedispersiven Röntgenmikroanalyse (EDX) bestimmt. Die Gruppeneinteilung basiert auf der qualitativen Analyse der Partikel. Zur Klassifizierung der Partikelgruppen werden die gezählten Impulse (Peak und Untergrund) der charakteristischen Röntgenstrahlung der Elemente  $6 \leq Z \leq 82$  (keine Konzentrationen!) zugrunde gelegt.

Während die HRSEM eine Abbildung von Partikeln ab einem Durchmesser von etwa 10 nm ermöglicht, ist die EDX-Analyse kleinerer Partikel problematisch. Das Anregungsvolumen übersteigt das Volumen der zu analysierenden Partikel deutlich. Das Probenenträgermaterial emittiert einen Großteil der Bremsstrahlung und überlagert die Reflexe der charakteristischen Röntgenstrahlung des Partikels im EDX-Spektrum. Eine Bestimmung der Elementzusammensetzung ist daher für Partikel kleiner ~100 nm nicht möglich.

Da bei der „manuellen“ Einzelpartikelanalyse in der Literatur die gleichen Kriterien (Elementzusammensetzung, Morphologie, Strahlstabilität) zur Klassifizierung der Partikel verwendet werden wie in der vorliegenden Arbeit, werden identische Haupt-Partikelgruppen, wie z.B. Seesalz, Silikate/mineralischer Staub, Metalloxide/-hydroxide oder kohlenstoffreiche Partikel

definiert. Die weitere Unterteilung fällt hingegen aufgrund unterschiedlicher Partikelzusammensetzungen der Aerosole, bzw. unterschiedlicher Schwerpunkte der Analysen verschieden aus. Die größten Unterschiede treten bei der Bezeichnung der kohlenstoffreichen Partikel auf. Aufgrund ihrer typischen Morphologien erfolgt die Klassifizierung von Ruß und biologischen Partikeln noch einheitlich. Die weitere Unterteilung der kohlenstoffreichen Partikel ist neben einer uneinheitlichen Nomenklatur auch durch eine unterschiedliche Komplexität der Unterteilung geprägt. Als Beispiele seien die Bezeichnungen organische Partikel, Teerkugeln, Ruß-Sulfat-Mischpartikel, organische Partikel, „carbonaceous“ Partikel und/oder C-Rest genannt (z.B. *Ebert et al.* [2002], *McInnes et al.* [1997], *Pósfai et al.* [2003]).

Bei einer automatischen Einzelpartikelanalyse erfolgt die Gruppeneinteilung hingegen ausschließlich aufgrund der Elementzusammensetzung der Partikel. Partikel werden nur dann als Partikel identifiziert, wenn sie sich im Sekundärelektronenbild gegenüber dem Untergrund deutlich hervorheben. Die Elementzusammensetzung wird zudem nur dann bestimmt, wenn die Intensität der charakteristischen Röntgenlinien einen festgelegten Schwellenwert gegenüber dem Bremsstrahlungsuntergrund überschreitet. Bei Partikelgruppen, wie z.B. Silikate oder Seesalz, erfolgt eine ähnliche Einteilung wie bei der „manuellen“ Analyse. Schwierigkeiten treten beim Detektieren insbesondere von kohlenstoffreichen Partikeln auf, deren charakteristische Röntgenlinien nur geringfügig höhere Intensitäten als der Bremsstrahlungsuntergrund aufweisen. Sie werden somit nicht als Partikel oder nur als Partikel ohne analysierbare Elementzusammensetzung detektiert. So fasst *Liu et al.* [2000] alle Partikel mit  $Z < 11$  in einer Partikelgruppe zusammen. Eine Unterteilung der kohlenstoffreichen Partikelgruppe, deren Partikel sehr unterschiedliche optische Eigenschaften besitzen, ist dadurch nicht wie bei der „manuellen“ Analyse möglich.

Die Einteilung in Seesalz/gealtertes Seesalz, Silikate, Metalloxide/-hydroxide, Calciumsulfate, Carbonate und kohlenstoffreiche Partikel ist aufgrund der Elementzusammensetzung eindeutig. Zur weiteren Unterteilung der kohlenstoffreichen Partikelgruppe in Ruß, biologische Partikel, Kohlenstoff-Sulfat-Mischpartikel und Kohlenstoff-Rest-Partikel werden Morphologie und Strahlbeständigkeit herangezogen. Auch für die Ammoniumsulfat-Gruppe wird die Strahlstabilität zur Klassifizierung verwendet.

Die Einteilung kohlenstoffreicher Partikel in die Ruß- und Kohlenstoff-Sulfat-Mischpartikelgruppe erfolgt anhand ihrer Morphologie und Strahlbeständigkeit. Biologische Partikel werden zusätzlich anhand von Leitelementen wie Na, Mg, P, S, Cl, K und/oder Ca bestimmt. Kohlenstoffreiche Partikel, die anhand dieser Kriterien keiner Gruppe zugeordnet werden können, werden in die Kohlenstoff-Rest-Partikelgruppe eingeordnet. Bei diesen Partikeln

kann es sich um biologische Partikel ohne charakteristische Morphologie und Leitelemente oder um organische Partikel handeln. Dies wird z.B. bei *Huang et al.* [1994b] und *Reid and Hobbs* [1998] beschrieben. Eine Zuordnung von kohlenstoffreichen Partikeln zur Gruppe der Kohlenstoff-Sulfat-Mischpartikel ist bei der HRSEM-Analyse schwierig. Bei der HRSEM-Analyse werden strahlinstabile Partikel mit der Elementzusammensetzung Kohlenstoff, Schwefel und evtl. Sauerstoff den Kohlenstoff-Sulfat-Mischpartikel zugeordnet. Geringe Sulfatgehalte, d.h. nur eine kleine oder keine Schwefel-Linie im EDX-Spektrum, können zu einer Einordnung dieser Partikel zu den Kohlenstoff-Rest-Partikeln führen. Im Gegensatz dazu ist die Klassifizierung durch die TEM-Analyse eindeutig, da hier die interne Struktur der Kohlenstoff-Sulfat-Mischpartikel sichtbar wird. Die Kohlenstoff-Rest-Partikelgruppe kann mit einer relativen Häufigkeit von bis zu 13 % einen nicht zu vernachlässigenden Anteil der Partikelanzahl des gesamten Aerosols darstellen.

Das Auftreten der verschiedenen kohlenstoffreichen Partikelgruppen variiert erheblich mit dem untersuchten Aerosol. So liegt der Anteil der Kohlenstoff-Sulfat-Mischpartikel an der gesamten Partikelanzahl während des LACE 98-Feldexperiments für die verschiedenen Probennahmetage zwischen 6 % und 52 %. Innerhalb der kohlenstoffreichen Partikelgruppe können sie einen Anteil von bis zu 80 % erreichen. Werden die Kohlenstoff-Sulfat-Mischpartikel und Ammoniumsulfatpartikel zusammengefasst, so enthielten zwischen 25 % und 100 % der Ammoniumsulfatpartikel während des LACE 98-Feldexperiments Rußeinschlüsse. Geringere Anteile an intern gemischten Ammoniumsulfatpartikeln fanden auch *Pósfai et al.* [1999] während des ACE 1-Feldexperiments mit 11-46 % und *Li et al.* [2003] während des SAFARI 2000-Experiments mit maximal 5%. Im Gegensatz zu *Pósfai et al.* [1999] fanden *Ebert et al.* [2002] und *Li et al.* [2003] sowohl intern als auch extern gemischten Ruß in den Aerosolproben.

Der Anteil der elementaren und organischen Kohlenstoffpartikel am Aerosol wurde beim LACE 98-Feldexperiment nicht nur mit der Einzelpartikelanalyse [*Ebert et al.*, 2002] bestimmt sondern auch mit Hilfe der „Thermo-Graphic Carbon“ Analyse (TGCA) [*Neusüß et al.*, 2002] abgeschätzt. Bei der „Thermo-Graphic Carbon“ Analyse wird die kohlenstoffreiche Partikelgruppe aufgrund ihres Verdampfungsverhaltens in Abhängigkeit der Temperatur in organische Partikel und elementaren Kohlenstoff unterteilt [*Neusüß et al.*, 2002]. Ein Vergleich des Masseanteils von Ruß und elementarem Kohlenstoff zwischen der HRSEM-Analyse und der „Thermo-Graphic Carbon“ Analyse führt zu guten Übereinstimmungen (siehe *Ebert et al.* [2002]). Dies bedeutet, dass die Kohlenstoff-Rest-Partikelgruppe, die mit 6-34 % einen nicht zu vernachlässigenden Anteil der kohlenstoffreichen Partikelgruppe

darstellt, nur geringe Gehalte an Ruß enthalten kann und eher organische Partikel, Kohlenstoff-Sulfat-Mischpartikel oder auch biologischen Partikel umfasst.

Für die TEM müssen die Partikel elektronentransparent sein, d.h. es können nur Partikel mit Durchmessern kleiner etwa 500 nm oder nur die durchstrahlbaren Randbereiche größerer Partikel analysiert werden. Sie ermöglicht neben der Bestimmung der Elementzusammensetzung mit der EDX auch die Bestimmung der mineralogischen Phase durch Elektronenbeugung. Dies ermöglicht es, den einzelnen Komponenten der Partikelgruppen Brechungsindizes zuzuordnen. Zusätzlich wurde mit der hochauflösenden TEM das Nanogefüge einiger Aerosolpartikel (Metalloxide, Ruß) untersucht.

Die Phasenbestimmung mit der TEM ist nicht für alle Partikelgruppen eindeutig. Probleme treten bei der Unterscheidung der Eisenoxide Magnetit und Maghemit und bei der Ammoniumsulfat-Partikelgruppe auf.

Magnetit und Maghemit zeigen identische EDX-Spektren (Fe, O) und können auch nicht durch Elektronenbeugung unterschieden werden. Magnetit und Maghemit können beide mit der inversen Spinell-Struktur beschrieben werden. Die Partikel des LACE 98-Experiments wurden einheitlich der Phase Magnetit zugeordnet, da Magnetit gegenüber Maghemit das in der Erdkruste wesentlich häufiger vorkommende Eisenoxid ist. Maghemit hingegen kann häufig in industriellen Stäuben (insbesondere Kraftwerken) vorkommen (S. Weinbruch, pers. Mitteilung).

In kontinentalen Luftmassen bestehen die Sulfatpartikel typischerweise aus Ammoniumsulfat ( $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ). In der Atmosphäre ist reichlich Ammoniak ( $\text{NH}_3$ ) zur Neutralisation der Schwefelsäure vorhanden. Das dadurch gebildete Ammoniumsulfat (flüssig oder fest) ist die unter atmosphärischen Bedingungen stabilste Phase des Systems Ammoniak-Salpetersäure – Schwefelsäure-Wasser. In marinen Luftmassen variiert die Zusammensetzung zwischen  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  [Clarke *et al.*, 1987]. Diese Sulfate zersetzen sich sehr schnell im Elektronenstrahl, so dass es nur in wenigen Fällen unter Verwendung eines Kühlprobenhalters möglich war, Elektronenbeugung und damit eine Phasenanalyse durchzuführen. Alle Ammoniumsulfatpartikel, deren Phase bestimmt werden konnte, wurden als Mascagnin identifiziert. Auch Pósfai *et al.* [1995] identifizierten für Ammoniumsulfatpartikel ausschließlich die Phase Mascagnin. Aus diesem Grund wurden alle Ammoniumsulfatpartikel dieser Phase zugeordnet.

Mit der hochauflösenden TEM wurde zudem das Nanogefüge von Ruß untersucht. Während des LACE 98-Feldexperiments zeigten die Rußprimärpartikel nanokristalline Bereiche (Gitterebenen (0 0 1) von Graphit) in einer amorphen Matrix [Ebert *et al.*, 2002]. Während



*Pósfai et al.* [2003] bei Ruß ebenfalls eine nanokristalline Struktur der Primärpartikel beobachteten, fanden *Li et al.* [2003] und *Pósfai et al.* [1999] eine Zwiebelschalen-Struktur von zerrütteten graphitischen Schichten. Diese beiden Strukturen fanden *Wentzel et al.* [2003] auch in Laborexperimenten für Palas-Ruß (amorpher Kohlenstoff mit „Nahfeldordnung“ im Bereich einer Graphit (0 0 1) Gitterebene) und Dieselruß (Zwiebelschalen-Struktur). Die Kristallinität von Rußpartikeln ist für deren optische Eigenschaften von Bedeutung, da nach *Roessler et al.* [1981] die Extinktion von Rußpartikeln mit der Kristallinität der Primärpartikel zunimmt.

Die optischen Eigenschaften der Kohlenstoff-Sulfat-Mischpartikel hängen von der Anordnung und vom Volumenanteil der Rußagglomerate im Sulfatpartikel ab. Die interne Struktur dieser Partikel kann nur im TEM untersucht werden, da nach der Zersetzung der Sulfatphase hier die Rußagglomerate sichtbar werden. Da die TEM-Bilder nur eine zwei dimensionale Projektion der Partikel zeigen und der interne Mischungszustand der Partikel durch den Aufprall bei der Impaktion verändert werden kann, besteht Spielraum bei der Interpretation der internen Struktur der Partikel [*Pósfai et al.*, 1999], [*Wittmaack et al.*, 2002]. So kann die Anordnung der Rußagglomerate im Partikel (3-dimensionaler Raum) aus den TEM-Bildern nicht eindeutig nachvollzogen werden. Einschlüsse, die in der Partikelmitte zu liegen scheinen, können sich ebenso gut nahe oder an der Partikeloberfläche (sowohl Ober- als auch Unterseite) befunden haben. Bei der Simulation der „LACE“-Partikel wurde versucht, eine möglichst ähnliche Anordnung und Größe der Rußeinschlüsse im Partikel nachzubilden. Dabei ist zu beachten, dass die Höhe der Einschlüsse nicht bestimmt werden kann und sie somit im Ermessen des Betrachters liegt. Bei den simulierten Targets ist zu beachten, dass die Einschlüsse durch einzelne als auch mehrere kompakte Kugeln repräsentiert wurden. Die fraktale Geometrie der realen Rußeinschlüsse wurde bei den Berechnungen somit nicht berücksichtigt. Die Anordnung und Komplexität der Einschlüsse wird durch die Dipolanzahl des Targets begrenzt.

Für die beiden „LACE“-Partikel (Abb. 7.10 und 7.11), die in dieser Arbeit genauer untersucht wurden, wurde der Volumenanteil sowohl über die Auswertung des Flächenanteils der Rußkomponente der TEM-Bilder als auch über die Anzahl der mit dem Ruß-Brechungsindex belegten Dipole der Targets bestimmt. Für die Berechnung der optischen Eigenschaften der komplex aufgebauten simulierten Targets wird der Volumenanteil über das Verhältnis der mit dem Ruß- bzw. Ammoniumsulfat-Brechungsindex belegten Dipole bestimmt. Für das sog. „LACE 6%“-Partikel wurde über den Flächenanteil ein Rußanteil von 4 % und über die Dipolanzahl von 6 % bestimmt. Für das „LACE 13%“-Partikel ergaben sich Volumenanteile

von 20 % (Flächenanteil) und 13 % (Dipolanzahl). Dies bedeutet Abweichungen von bis zu 35 % zwischen den beiden Methoden zur Bestimmung des Rußvolumenanteils von realen Partikeln anhand von TEM-Bildern. Die Bedeutung dieser Abweichungen für die optischen Eigenschaften der Partikel wird im Kapitel 8.4.1 besprochen.

Die Unsicherheiten der Gruppenhäufigkeiten werden unter der Annahme einer Multinomialverteilung für die Aerosolproben abgeschätzt. Dies ist aufgrund der hohen Partikelanzahl der Proben, von denen nur eine geringe Anzahl analysiert wird, möglich. Die Konfidenzintervalle der einzelnen Partikelgruppen können wie folgt berechnet werden:

$$v_{(i)} = \frac{\chi^2_{k-1;1-\alpha} + 2r_i \pm \sqrt{\chi^2_{k-1;1-\alpha} \left( \chi^2_{k-1;1-\alpha} + 4r_i \frac{n-r_i}{n} \right)}}{2(n + \chi^2_{k-1;1-\alpha})} ; \quad (8.1)$$

$v_{(i)}$ : Konfidenzintervall der Partikelgruppe  $i$ ,  $r_{(i)}$ : Partikelanzahl in Gruppe  $i$ ,  $n$ : Gesamtanzahl aller in einer Probe untersuchten Partikel und  $\chi^2_{k-1;1-\alpha}$ : kritischer Wert der Chi-Quadrat Verteilung ( $k$ : Anzahl der Partikelgruppen,  $k-1$ : Freiheitsgrade,  $1-\alpha$ : Signifikanzniveau) [Hartung, 1991].

In Tabelle 8.1 sind für die Aerosolzusammensetzung des 9. August 1998 die relativen Häufigkeiten und die 95 %-Konfidenzintervalle für jede Partikelgruppe aufgeführt.

Tabelle 8.1:

Relative Häufigkeit [%] der Partikelgruppen, 95 %-Konfidenzintervall und Anzahl analysierter Partikel je Gruppe in Falkenberg für den 9. August 1998. Die Gesamtzahl der analysierten Partikel beträgt 2793 (aus Ebert *et al.* [2002]).

Partikelgruppe	Relative Häufigkeit [%]	95 %-Konfidenzintervall	Anzahl analysierter Partikel
Seesalz / gealtertes Seesalz	0,5	0,2 – 1,4	14
Ammoniumsulfat	22,0	19 – 25	614
Silikate	2,1	1,3 – 3,6	59
Metalloxide / Metallhydroxide	1,1	0,5 – 2,3	31
Calciumsulfate	0	0 – 0,6	0
Carbonate	0	0 – 0,6	0
Ruß	16,1	13 – 19	450
Biologische Partikel	0	0 – 0,6	0
Kohlenstoff-Sulfat-Mischpartikel	51,3	47 – 55	1433
Kohlenstoff-Rest-Partikel $C_{rest}$	6,9	5,2 – 9,1	192

### 8.1.4 Erstellen von Größen- und Volumenverteilung

Je Probe wurden etwa 1200 bis 3200 Partikel analysiert, um eine repräsentative Aerosolzusammensetzung bestimmen und Größen- bzw. Volumenverteilungen sowohl für das gesamte Aerosol als auch für jede einzelne Partikelgruppe erstellen zu können. Um Fehler aufgrund inhomogener Impaktion zu vermeiden, wie sie z.B. auch bei *McInnes et al.* [1997] beschrieben wird, und eine möglichst objektive Auswahl der zu analysierenden Partikel zu ermöglichen, wurden alle Partikel innerhalb eines Kreissegmentes des Abscheideflecks analysiert.

Die Größenverteilungen wurden aus den Daten der HRSEM erstellt, da in diesem Gerät Partikel mit Durchmessern  $\geq 10$  nm analysiert werden können. Die mit der HRSEM bestimmten Größenverteilungen wurden mit optisch gemessenen Verteilungen eines DMPS (differential mobility particle sizer) und APS (aerosol particle sizer (TSI 3320)) von *Wex et al.* [2002] verglichen (siehe Abb. 5.1). Deutliche Unterschiede sind im Bereich der Partikelgrößen  $d < 0,4 \mu\text{m}$  und  $d > 1 \mu\text{m}$  zu erkennen. Die kleinen Partikel ( $d < 0,4 \mu\text{m}$ ) werden bei der HRSEM-Analyse systematisch unterschätzt. Dies kann auf eine inhomogene Belegung des Probenträgers zurückgeführt werden, bei der die kleinen Partikel außerhalb des sichtbaren Abscheideflecks zu liegen kommen. Zudem nimmt die Abscheideeffizienz der Impaktoren für Partikel mit  $d < 150$  nm ab [*Weber*, 1997]. Auch sind kleine Partikel aufgrund des Kelvin-Effekts instabiler als größere Partikel, d.h. sie verdampfen aufgrund ihrer großen Oberfläche im Verhältnis zu ihrem Volumen schneller. Der Kelvin-Effekt ist normalerweise klein, gewinnt aber besonders im Hochvakuum der Elektronenmikroskope an Bedeutung. Die höheren Partikelanzahlen im Bereich  $d > 1 \mu\text{m}$  der HRSEM-Größenverteilung können maßgeblich durch Verluste im Einlass-System für das DMPS und APS (längeres Einlass-System) und zu einem geringeren Teil durch statistische Limitierungen der HRSEM-Analyse (geringe Anzahl an großen Partikel) erklärt werden.

Bei der Einzelpartikelanalyse treten Probleme bei der Bestimmung der Größe (Durchmesser und Volumen) von nichtkugelförmigen Partikeln auf. Die Durchmesser der nichtkugelförmigen Partikel werden als „equivalent projected aerea diameter“ bezeichnet. Dies ist der Durchmesser einer Kugel, deren Projektionsfläche der Projektionsfläche des Partikels entspricht.

Bei der Berechnung der Volumenverteilungen muss für die Rußagglomerate das Volumen über Annahmen zum Porenvolumen oder über die fraktale Dimension (D) des Agglomerats berechnet werden. Das Porenvolumen von Agglomeraten kann zwischen ~26 % (dichteste Kugelpackung gleichgroßer Primärpartikel) und 90 % (lockerer Verbund der Primärpartikel)

angenommen werden. Für die Berechnungen der Volumenverteilung und der optischen Eigenschaften der LACE 98-Aerosolproben wurde ein Porenvolumen von 60 % (ungefährer Mittelwert zwischen unterem und oberem Limit des Porenvolumens) angenommen. Vergleiche der HRSEM-Einzelpartikelanalyse und der „Thermo-Graphic Carbon“ Analyse von *Neusüß et al.* [2002] führen zu ähnlichen Gehalten an elementarem Kohlenstoff der Aerosolproben. Dies bestätigt die Annahme eines durchschnittlichen Porenvolumens von 60 % für die LACE 98-Aerosolproben.

Die fraktale Dimension ( $D$ ) eines Agglomerats kann prinzipiell aus 2-dimensionalen elektronenmikroskopischen Bildern bestimmt werden, solange  $D < 2$  ist. Bei der Bestimmung der fraktalen Dimension treten aufgrund von Überlappungen der Primärpartikel, Cluster-Anisotropie und endlicher Größe der Partikel Schwierigkeiten auf (*Wentzel et al.* [2003] und darin aufgeführte Literaturstellen). In der Literatur werden zur Bestimmung der fraktalen Dimension ausschließlich TEM-Bilder verwendet, da hier u.a. die Überlappung der Primärpartikel im Gegensatz zu SEM-Aufnahmen zu sehen ist. Die aus einer 2-dimensionalen Projektion, z.B. bei TEM-Bildern, bestimmte fraktale Dimension eines Agglomerats hängt von dessen Orientierung ab. *Wentzel et al.* [2003] ermittelten einen Fehler von bis zu 20 % für unterschiedliche Orientierungen eines Clusters. Zur Bestimmung der fraktalen Dimension aus 2-dimensionalen Projektionen werden in der Literatur verschiedenen Methoden beschrieben. *Dye et al.* [2000] ermittelten die fraktale Dimension über die Raumerfüllung bzw. die Unebenheit der äußeren Oberfläche des Partikels. *Katrinak et al.* [1993] wandten die „nested squares“ Methode an, d.h. über die Projektion wird ein Gitter gelegt und die besetzten Punkte im Verhältnis zur Gesamtzahl bestimmt. Nach *Tensé et al.* [1986] unterschätzt diese Methode die fraktale Dimension eines Agglomerats systematisch um  $\sim 0,3$  und ist daher nicht zu empfehlen. *Wentzel et al.* [2003] hingegen verwendeten die Methode nach *Brasil et al.* [1999], bei der die fraktale Dimension aus einem Ensemble von Agglomeraten einer Probe bestimmt wird. Mit „In situ“-Methoden, bei der die fraktale Dimension aus Messungen des aerodynamischen Durchmessers und der Masse des Agglomerats berechnet werden, können auch fraktale Dimensionen größer  $D = 2$  bestimmt werden (z.B. *Colbeck et al.* [1997]). *Colbeck et al.* [1997] bestimmten für Rußagglomerate verschiedener Verbrennungsmaterialien (u.a. Holz, Dieseldieselkraftstoff, Butan) fraktale Dimensionen von  $D = 1,12$ - $1,27$  über die Geometrie der Agglomerate und von  $D = 1,88$ - $2,35$  über deren Dichte. *Wentzel et al.* [2003] bestimmten für Dieselruß aus zwei-dimensionalen Projektionen fraktale Dimensionen zwischen  $D = 1,6$  und  $D = 1,9$ . Für Agglomerate aus Holzverbrennungen bestimmten *Mavrocordatos et al.* [2002] eine fraktale Dimension von  $D = 1,95$ . *Katrinak et al.* [1993] fanden eine Abhängigkeit der fraktalen Dimension vom Agglomerat-Durchmesser für Rußagglomerate in urbanen

Aerosolen. Für Durchmesser  $d < 1 \mu\text{m}$  bestimmten sie fraktale Dimensionen von  $D = 1,5$ - $1,6$  und  $D = 1,82$  für Durchmesser zwischen  $d = 5,5$  und  $12 \mu\text{m}$ .

## 8.2 Methoden zur Berechnung optischer Eigenschaften von nicht-kugelförmigen Partikeln

Die „Intensität“ der Wechselwirkung zwischen Strahlung und Partikel und damit auch die optischen Eigenschaften des Partikels hängen von der chemischen Zusammensetzung, der Größe, der Morphologie, der internen Struktur und der Wellenlänge der Strahlung ab [Bohren and Huffman, 1983]. Wie in Kapitel 3 besprochen, wird in dieser Arbeit ausschließlich der Bereich der Mie-Streuung betrachtet. Die Streu- und Absorptionseigenschaften eines Partikels werden durch die Maxwell'schen Gleichungen beschrieben. Zur Berechnung des elektromagnetischen Streufeldes werden die Gleichungen entweder analytisch oder numerisch gelöst. In diesem Kapitel sollen einige der am häufigsten in der Literatur besprochenen und verwendeten Theorien kurz vorgestellt werden. Ein Überblick und eine ausführliche Beschreibung der gängigsten Methoden sind z.B. bei Mishchenko and Travis [2003] und Mishchenko et al. [2000] gegeben.

Die Partikelgröße – oft ausgedrückt als dimensionsloser Größenparameter  $x$  in Abhängigkeit der Wellenlänge der einfallenden Strahlung (siehe Gleichung 3.1) – beeinflusst zusammen mit der chemischen Zusammensetzung maßgeblich die optischen Eigenschaften eines Partikels. Das einfachste Modell eines Partikels, mit dem der Einfluss der Größe und chemischen Zusammensetzung berücksichtigt werden kann, ist eine homogene Kugel. Die Mie-Theorie stellt eine exakte, analytische Lösung der Maxwell'schen-Gleichungen des Streuproblems für beliebige Wellenlängen der einfallenden Strahlung und beliebige Kugelradien und Brechungsindizes dar. Eine exakte Lösung des Streuproblems ist nur für wenige Formen von Targets vorhanden. Neben der Kugel sind dies z.B. „Kugelschalen“, Ellipsoide und Zylinder [Bohren and Huffman, 1983], [Jackson, 2002], [Van de Hulst, 1982].

Viele natürliche und anthropogene Partikel haben jedoch eine nichtkugelförmige Morphologie, asymmetrische und/oder mehrere Einschlüsse. Dies können z.B. mineralische Stäube, Rußagglomerate, Schnee- und Eiskristalle, biologische Partikel, kosmische Stäube oder Wolkentropfen mit Einschlüssen sein. Zur Berechnung der elektromagnetischen Streuung von nichtkugelförmigen Partikeln sind numerischen Lösungsansätze des Streuproblems erforderlich. Die numerischen Lösungsansätze können in zwei Kategorien unterteilt werden. Die Differenzialgleichungs-Methoden (differential equation methods) berechnen das

Streufeld durch Ableitung der Maxwellschen Gleichungen oder der Vektorwellengleichung nach der Frequenz oder der Zeit. Die Integralgleichungs-Methoden (integral equation methods) basieren auf den Volumen- oder Oberflächenintegralen der Maxwellschen Gleichungen [Mishchenko *et al.*, 2000]. Bei den Berechnungen werden dabei meist nur einzelne Partikel berücksichtigt und werden nur selten auf Partikelansammlungen ausgedehnt. Differenzialgleichungs-Methoden sind z.B. die Variablenseparations-Methode (SVM: separation of variables method) [Asano and Yamamoto, 1975], [Oguchi, 1973], [Voshchinnikov and Farafonov, 1993], die Finite Element-Methode [Morgan and Mei, 1979], [Silvester and Ferrari, 1996], „Finite Difference Time Domain“ Methode [Taflov, 1995], [Taflov, 1998], [Yee, 1966], die „Extended Boundary“ Methode [Mishchenko *et al.*, 2000] oder die „Point Matching“ Methode [Hafner, 1990], [Oguchi, 1973], [Piller and Martin, 1998]. Zu den Integralgleichungs-Methoden gehören die unterschiedlichen Modifikationen der „Methods of Moments“, von denen die Diskrete-Dipol-Approximations-Methode (DDA), [Draine, 1988], [Draine and Goodman, 1993], [Goodman *et al.*, 1991], [Purcell and Pennypacker, 1973] die am weitesten verbreitete Methode ist, und die T-Matrix Methode [Peterson and Ström, 1973], [Peterson and Ström, 1974], [Waterman, 1971], [Waterman, 1979].

Die Geometrie von Partikeln, deren Morphologie von der Kugelform abweicht, wird oft in erster Näherung durch ein Sphäroid – mit dem größten und kleinsten Partikeldurchmesser als Haupt- und Nebenachse – beschrieben. Es gibt mehrere Methoden, die die optischen Eigenschaften von Sphäroiden berechnen. Am häufigsten kommen die Variablenseparations-Methode und die „Extended Boundary Method“ in Kombination mit der T-Matrix Methode zum Einsatz. Bei Methoden wie der Diskreten-Dipol-Approximations (DDA)-Methode kann die Morphologie der Partikel frei gewählt werden. Die interne Struktur von Partikeln – von Schichtstrukturen bis zu kleinen oder größeren inhomogenen, willkürlich geformten Einschlüssen reichend – wird nur von wenigen Methoden berücksichtigt. Eine freie Wahl der internen Struktur und der Isotropie bzw. Anisotropie des Partikelmaterials (der Matrix als auch der Einschlüsse) ist bei der DDA-Methode möglich. Schichtstrukturen (z.B. Kugelschalen- oder Kern-Mantel-Strukturen) werden aber auch bei der Variablenseparations-Methode oder der „Extended Boundary“ Methode berücksichtigt. Wenn die Einschlüsse im Vergleich zur Wellenlänge der einfallenden Strahlung klein und ihr Volumenanteil gering sind, werden die optischen Eigenschaften für ein homogenes Partikel mit einem „gemittelten“ Brechungsindex, der nach verschiedenen Mischungsregeln ermittelt werden kann, berechnet. Eine ausführliche Diskussion verschiedener Mischungsregeln zur Berechnung von

Brechungsindizes interner und externer Partikel ist z.B. bei *Bohren and Huffman* [1983], *Chýlek et al.* [2000], *Chýlek et al.* [1988], *Horvath* [1998] und *Lesins et al.* [2002] gegeben.

In der vorliegenden Arbeit wurde zur Berechnung der optischen Eigenschaften von Partikeln die DDA-Methode benutzt, da der Schwerpunkt bei den Betrachtungen auf der internen Struktur und der Morphologie von Partikeln lag. Die DDA-Methode selbst wird in Kapitel 3.2 ausführlich vorgestellt. In diesem Abschnitt sollen nun die Vor- und Nachteile der DDA-Methode kurz umrissen werden. In Abbildung 8.1 sind die Anwendungsbereiche verschiedener Methoden für dielektrische Ellipsoide in Abhängigkeit des Größenparameters  $x$  und für unterschiedliche Achsenverhältnis ( $a/b$ ) nach *Mishchenko* [2003] schematisch dargestellt. Betrachtet werden die Methoden Rayleigh-Approximation, Diskrete-Dipol-Approximation, Variablenseparations-Methode und T-Matrix Methode in Kombination mit der „Extended Boundary“ Methode. Die Rayleigh-Approximation stellt die Begrenzung des Bereichs der Mie-Streuung für kleine Partikel ( $x \ll 1$ ) dar. Im Bereich  $x \gg 1$  reicht die T-Matrix-Methode in den Bereich der geometrischen Streuung hinein.

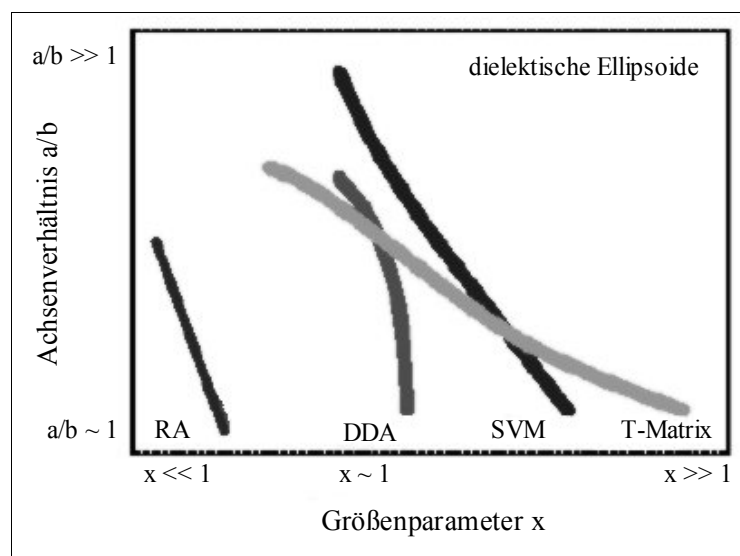


Abbildung 8.1:

Schematische Darstellung des Anwendungsbereiches verschiedener Methoden für dielektrische Ellipsoide in Abhängigkeit des Größenparameters  $x$  und dem Achsenverhältnis  $a/b$ . RA: Rayleigh-Approximation, DDA: Diskrete-Dipol-Approximations-Methode, SVM: Variablen-separations-Methode und T-Matrix: T-Matrix Methode in Kombination mit „Extended Boundary“ Methode (nach *Mishchenko* [2003]).

Die ständige Weiterentwicklung der einzelnen Methoden zeigt, dass die eingeschränkten Anwendungsbereiche für bestimmte Größenparameter, Formen und interne Strukturen aus der

Umsetzung der theoretischen Ansätze in Computerprogramme resultieren und durch Konvergenz- und Stabilitätskriterien, Komplexität und Zeitaufwand der Berechnungen limitiert werden [*Mishchenko et al.*, 2000].

Die DDA-Methode ist, im Gegensatz zur Variablenseparations-Methode und zur T-Matrix Methode, auf Partikel mit Durchmessern vergleichbar der Wellenlänge des einfallenden Lichts ( $x \sim 1$ ) beschränkt [*Draine*, 1988]. Mit der T-Matrix Methode können hingegen Partikel bis zu einem Größenparameter von ca. 100 berechnet werden [*Mishchenko and Travis*, 1998].

Der größte Nachteil der Variablenseparations-Methode ist, dass sie nur bei sphäroidischen Partikeln angewendet werden kann [*Voshchinnikov and Farafonov*, 1993]. Prinzipiell können mit der T-Matrix Methode die Streueigenschaften jedes beliebigen Partikels berechnet werden, aber da sich der Rechenaufwand für rotationssymmetrische Partikel deutlich verringert, sind die meisten Algorithmen nur für Rotationsellipsoide ausgelegt. Neuere Arbeiten zeigen aber auch die Möglichkeit zur Berechnung der optischen Eigenschaften von Würfeln und Agglomeraten, bestehend aus Kugeln und nichtkugel-förmigen Partikeln [*Laitinen and Lumme*, 1998], [*Mackowski and Mishchenko*, 1996], [*Wriedt and Doicu*, 1998]. Die DDA-Methode ermöglicht hingegen eine freie Wahl der Partikelmorphologie.

Ein großer Nachteil der DDA-Methode ist ihr Zeitaufwand für die Berechnungen, da jede vom Anwender betrachtete Orientierung des Partikels zum einfallenden Licht gesondert berechnet werden muss [*Mishchenko et al.*, 2000]. Die T-Matrix hängt hingegen nur von den physikalischen und geometrischen Charakteristika des Partikels ab (Brechungsindex, Größe, Form und Orientierung im „Referenz-Koordinatensystem“), vom Feld der einfallenden und gestreuten Strahlung ist sie hingegen unabhängig. Das heißt, die T-Matrix des Partikels muss für unterschiedliche Orientierungen zum einfallenden Licht nur einmal berechnet werden. Weiterentwicklungen der Programme ermöglichen eine gleichschnelle Berechnung der optischen Eigenschaften eines Partikels in fester als auch in einer beliebigen Orientierung. Die T-Matrix Methode eignet sich daher auch zur Berechnung der Streueigenschaften von Aerosolen [*Mackowski and Mishchenko*, 1996]. Auch für die Variablenseparations-Methode sind Programme zur Berechnung der optischen Eigenschaften von Aerosolen vorhanden (z.B. *Schulz et al.* [1998]).

Die interne Struktur von Partikeln kann in der DDA-Methode völlig frei gewählt werden, da jedem einzelnen Dipol ein eigener Brechungsindex zugeordnet wird [*Purcell and Pennypacker*, 1973]. Die Variablenseparations-Methode ermöglicht hingegen „nur“ die Berechnung von Partikeln mit Schalenstruktur [*Farafonov et al.*, 1996].



Der entscheidende Vorteil der DDA-Methode, weswegen sie auch für die Berechnungen der optischen Eigenschaften von einzelnen Partikeln in der vorliegenden Arbeit ausgewählt wurde, ist die extreme Flexibilität bezüglich des internen Aufbaus und der Morphologie des Partikels. Die beiden Parameter interner Aufbau und Morphologie können unabhängig voneinander gestaltet werden.

### **8.3 Variation der optischen Eigenschaften von Einzelpartikeln aufgrund von Brechungsindex, Morphologie und Mischungszustand**

Die optischen Eigenschaften von Partikeln werden von den Parametern Brechungsindex, Morphologie, Volumenanteil und Mischungszustand der absorbierenden Komponente intern gemischter Partikel bestimmt. In der vorliegenden Arbeit wird untersucht, wie sich Änderungen einzelner Parameter auf die optischen Partikeleigenschaften auswirken und welche Änderung den größten Einfluss ausübt. Dazu werden sowohl reine Rußpartikel als auch intern gemischte Partikel betrachtet.

#### **8.3.1 Reine Rußpartikel**

Am Beispiel reiner Rußpartikel wird der Einfluss des komplexen Brechungsindex und der Morphologie auf die optischen Parameter Extinktions-, Absorptions-, Streueffizienzfaktor und Einfachstreueralbedo besprochen. Im Zusammenhang mit den Absorptionseigenschaften von kugelförmigen Partikeln aufgrund unterschiedlicher Brechungsindizes wird auch kurz auf den zusätzlichen Einfluss der Morphologie (Agglomerate) eingegangen. Der Einfluss der Morphologie auf die optischen Eigenschaften wird unter dem Aspekt der Bedeutung für Klimamodellierung und der Möglichkeit zur Vereinfachung der Partikelform bei den Berechnungen von optischen Partikeleigenschaften genauer betrachtet.

##### **8.3.1.1 Brechungsindex**

Der Einfluss des komplexen Brechungsindex auf die optischen Eigenschaften von Partikeln wird für dessen Realteil und Imaginärteil getrennt betrachtet. Der Realteil des komplexen Brechungsindex beschreibt die Streueigenschaften, der Imaginärteil die Absorptionseigenschaften des Partikels [Seinfeld and Pandis, 1998]. Die Streuung, Extinktion und Einfachstreueralbedo nehmen mit größer werdenden Realteil zu. Bei einer Erhöhung des Imaginärteils nähern sich die Absorptionseffizienzfaktoren mit zunehmenden Targetdurch-

messer einander an. Je größer der Imaginärteil wird, desto kleiner sind die Durchmesser, bei denen die Absorptionseigenschaften nahezu die gleichen Werte (Absorptionseffizienzfaktoren) annehmen. Der Anteil der einfallenden Strahlung, der von einem Partikel absorbiert wird, hängt vom Imaginärteil und vom Partikelvolumen ab. Je höher der Imaginärteil ist, desto geringer ist das Volumen eines Partikels, in dem eine bestimmte Strahlungsmenge absorbiert wird. Das heißt, Partikel mit einem „großen“ Volumen absorbieren trotz unterschiedlicher Imaginärteile den gleichen Anteil an einfallender Strahlung. Die Strahlung wird bevorzugt in der Oberflächenschicht des Partikels absorbiert. Poröse Partikel reagieren daher sensitiver auf Änderungen des Brechungsindex (Imaginärteil) als kompakte Partikel, da sie eine größere Partikeloberfläche also auch ein größeres Volumen der Oberflächenschicht, in der die einfallende Strahlung absorbiert wird, besitzen. Sie können bei gleichem Partikelvolumen mehr Strahlung absorbieren als kompakte Partikel [Hage and Greenberg, 1990].

### 8.3.1.2 Morphologie

In der Klimamodellierung sind die Größenverteilung und die optische Dicke die wichtigsten Aerosolparameter. Der Partikelmorphologie wird hingegen nur eine untergeordnete Rolle zugewiesen, da aufgrund der ständigen Bewegung in der Atmosphäre keine Vorzugsrichtung der Partikel zur einfallenden Strahlung angenommen wird. Unterschiede in den optischen Eigenschaften von Partikeln aufgrund unterschiedlicher Morphologien müssen besonders bei hydrophilen Aerosolpartikeln und geringer Luftfeuchte beachtet werden [Pilinis and Li, 1998]. Bei Messungen von Partikelgröße und Streugeometrie mit Satelliten können aufgrund der Partikelmorphologie Fehler von über 100 % entstehen [Mishchenko et al., 1995].

Schwerpunkte der Analyse der optischen Eigenschaften von nichtkugelförmigen Partikeln liegen in der Literatur auf rotationssymmetrischen Formen, wie z.B. Ellipsoide (z.B. Mishchenko et al. [1996]) und Zylinder (z.B. Mishchenko and Travis [1994]), aber auch Eiskristalle (z.B. Iaquinta et al. [1995], Key et al. [2002]) oder fraktalähnliche Strukturen (z.B. Iskander et al. [1991]). Als erste nichtkugelförmige Partikelmorphologie wurde die Ellipsoidform in Algorithmen zur Auswertung von optischen Messungen eingebunden [Dubovik et al., 2002], [Heinzenberg et al., 2002]. Auch bei den ersten Ansätzen unterschiedliche Partikelmorphologien in Klimamodelle zu integrieren, wurden Ellipsoide berücksichtigt [Pilinis and Li, 1998].

Die Unterschiede zwischen Kugel und nichtkugelförmigem Partikel treten am deutlichsten bei der Seitwärtsstreuung (erhöht) und der Rückwärtsstreuung (verringert) auf [Mishchenko et al., 1995]. Die Abweichungen in der Einfachstreueralbedo sind hingegen weniger stark ausgeprägt

[*Mishchenko and Travis*, 1994]. Der Effekt der „Nichtsphärizität“ ist bei einer Mittelung über mehrere Orientierungen des Partikels geringer als bei einer fixen Orientierung [*Iaquinta et al.*, 1995]. Da in dieser Arbeit das Augenmerk auf den Einfachstreueralbedo der Targets liegt, wurden die optischen Parameter über alle Orientierungen gemittelt. Um eine willkürliche Orientierung der Partikel zu simulieren, wurden die Targets in 27 verschiedene Positionen relativ zur einfallenden Strahlung rotiert.

Anhand der Targetformen Kugel, Würfel und Ellipsoid wurde der Einfluss der Morphologie in Abhängigkeit vom Brechungsindex (zwischen  $m = 1,53-0i$  und  $m = 1,56-0,47i$ ) betrachtet. Der Einfluss der Morphologie auf die optischen Eigenschaften ist für absorbierende Targets geringer als für nichtabsorbierende. Die Differenzen nehmen bei den durchgeführten Berechnungen zwischen den Streueffizienzfaktoren für die Morphologien Kugel, Würfel und Ellipsoid von 77 % für ein reines Ammoniumsulfatpartikel auf ca. 15 % für ein reines Rußpartikel ab. Die größere Bedeutung der Morphologie auf die optischen Eigenschaften von nichtabsorbierenden Partikeln wird auch bei *Mishchenko et al.* [1997] beschrieben.

Für absorbierende Partikel ( $m = 1,56-0,47i$ ) wurde eine größere Anzahl unterschiedlicher Morphologien betrachtet. Die Kugelform wurde als Referenz verwendet. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen von *Martins et al.* [1998] sind die Abweichungen zwischen den Extinktions-, Absorptions- und Streueffizienzfaktoren der nichtkugelförmigen Targets zu einer volumengleichen Kugel für kleine Targetdurchmesser geringer als für größere Durchmesser. So betragen bei den Berechnungen dieser Arbeit die Differenzen für Partikel mit  $d < 0,4 \mu\text{m}$  ca. 20 %, für Durchmesser  $d = 2 \mu\text{m}$  hingegen bis zu 140 %. *Martins et al.* [1998] bestimmten für Größenparameter  $x < 5$  ( $x = 5$  entspricht für  $\lambda = 0,55 \mu\text{m}$  einem  $d \sim 0,9 \mu\text{m}$ ) Differenzen bis zu 30 % (Streuintensitäten) und damit für kleine Partikel ähnliche Abweichungen wie sie in der vorliegenden Arbeit bestimmt wurden. Die Abweichungen zwischen den Einfachstreueralbedo sind geringer als zwischen den Effizienzfaktoren. Die Differenzen zwischen den Streueffizienzfaktoren betragen 27 % aber nur 9 % zwischen den Einfachstreueralbedo (Tetraeder). Ähnliche Ergebnisse beschreiben auch *Mishchenko and Travis* [1994]. Für die Effizienzfaktoren bestimmten sie Abweichungen von bis zu 30 % und von  $\sim 15$  % zwischen den Einfachstreueralbedo. Aufgrund der kleinen absoluten Werte der Einfachstreueralbedo ergeben sich in dieser Arbeit höhere relative Differenzen bei den kleineren Targets als bei den Größeren.

Die geringen Differenzen zwischen den optischen Eigenschaften von kugelförmigen und nichtkugelförmigen Partikeln mit geringen Durchmessern ermöglicht eine Vereinfachung der Morphologie zur Berechnung der optischen Effizienzfaktoren und der Einfachstreueralbedo

durch eine Kugel. Dies wird u.a. auch von *Koepke and Hess* [1988], *Mishchenko* [1993], *Mishchenko and Travis* [1994] und *Mishchenko et al.* [1997] vorgeschlagen.

Die Berechnungen der optischen Parameter des simulierten Rußpartikels (Abb. 7.2) können nur eine erste Annäherung für fraktalähnliche Partikel sein. Das Rußpartikel wurde aus einzelnen Kugeln aufgebaut, deren Lage zueinander nach einem Partikel der TEM-Einzelpartikelanalyse bestimmt wurde. Die Abweichungen der optischen Eigenschaften eines Agglomerats zu einer flächen- bzw. volumengleichen Kugel hängen von der Größe der Primärpartikel ab [*West*, 1991]. So nimmt mit zunehmender Porosität eines Agglomerats (d.h. kleinere Primärpartikel bei gleichem Partikelvolumen) die Einfachstreueralbedo ab, die Absorption des Partikels hingegen zu [*Hage and Greenberg*, 1990]. Da bei der DDSCAT-Berechnung die Primärpartikel des Rußpartikels mit zunehmendem Targetdurchmesser größer werden und nicht die Komplexität des Agglomerats zunimmt, können die berechneten optischen Parameter nur eine Annäherung für komplexe Partikelstrukturen darstellen. Die Differenzen des simulierten Rußagglomerats zu einer Kugel betragen für kleine Targets ( $d < 0,4 \mu\text{m}$ ) bis zu 40 % (Einfachstreueralbedo), mit zunehmendem Targetdurchmesser nehmen die Differenzen auf nur noch 8 % ab. Wie auch von *Kimura and Mann* [1998] beschrieben, ist die Einfachstreueralbedo des Rußpartikels abhängig vom Targetdurchmesser bzw. Größenparameter größer bzw. kleiner als die Einfachstreueralbedo einer Kugel. Das heißt, eine fraktalähnliche Struktur kann die optischen Eigenschaften im Vergleich zu einer Kugel unter- bzw. überschätzen. Dies kann durch eine Überlagerung von erhöhter Vorwärtsstreuung durch die Primärpartikel und durch konstruktive Interferenz der gestreuten Strahlung mit den Primärpartikeln erklärt werden [*West*, 1991].

### 8.3.2 Intern gemischte Partikel

Bei intern gemischten Aerosolpartikeln wird der Mischungszustand bei der Berechnung ihrer optischen Eigenschaften meist vernachlässigt. Dem Auftreten verschiedener Phasen in einem Partikel wird stattdessen meist durch Verwendung „gemittelter“ Brechungsindizes Rechnung getragen (z.B. *Bohren and Huffman* [1983], *Chýlek et al.* [1988], *Chýlek et al.* [2000], *Horvath* [1998], *Lesins et al.* [2002], *Mishchenko et al.* [2000]). Neben Targets mit homogenen Brechungsindizes werden in der Literatur auch Kern-Mantel-Strukturen betrachtet (z.B. *Ackerman and Toon* [1981], *Jacobson* [2000]). Der Einfluss unterschiedlicher Mischungszustände auf die optischen Eigenschaften wird dabei ausschließlich mit kugelförmigen Partikeln berechnet (z.B. *Ackerman and Toon* [1981], *Fuller et al.* [1999]). In der vorliegenden Arbeit wurden neben der Kugelform auch die Morphologien Würfel und

Ellipsoid berücksichtigt. Der Rußgehalt der Partikel mit Kern-Mantel-Strukturen variiert zwischen 10 % und 90 %.

Zusätzlich zu den Kern-Mantel-Strukturen wurde die Flexibilität des DDSCAT-Programms bezüglich Morphologie und interner Struktur zur Berechnung der optischen Eigenschaften von Targets ausgenutzt. Betrachtet wurden die optischen Eigenschaften von kugel- und würfelförmigen Targets (Rußgehalt 50 %) mit unterschiedlichen Mischungszuständen, um den Einfluss von Morphologie und Mischungszustand gegeneinander abzuwägen. Bei den inhomogen gemischten würfelförmigen Targets wurde der Rußgehalt zusätzlich zwischen 10 % und 50 % variiert. Am Beispiel kugelförmiger Targets (Rußvolumenanteil 50 %) wurde zudem der Einfluss unterschiedlicher Ruß-Brechungsindizes untersucht.

In der vorliegenden Arbeit werden zur Bewertung der optischen Eigenschaften von Partikeln mit unterschiedlichen Mischungszuständen die optischen Eigenschaften eines Targets mit volumengemitteltem Brechungsindex verwendet.

#### **8.3.2.1 Kern-Mantel-Struktur**

Der Einfluss der Targetmorphologie auf die optischen Eigenschaften wird in Abhängigkeit des Rußgehalts untersucht. Dazu wurden Kugeln, Würfel und Ellipsoide mit Kern-Mantel-Strukturen und als homogene Partikel betrachtet. Für intern gemischte Partikel ergibt sich die Frage, für welche Rußvolumenanteile die optischen Eigenschaften direkt mit einem rein absorbierenden Partikel berechnet werden können und wie gut diese Annäherung ist. Der Rußvolumenanteil, ab dem dies die Berechnungen für intern gemischte Partikel deutlich vereinfacht, ist vom Targetdurchmesser, dem Brechungsindex der Rußkomponente und dem Mischungszustand abhängig.

Der Rußgehalt für die optischen Eigenschaften ist für Targets mit geringen Rußvolumenanteilen von großer Bedeutung. Mit zunehmendem Rußgehalt nähern sich die optischen Parameter einander an. Während die Abweichungen der Einfachstreueralbedo zwischen einem Target mit 10Vol-% Ruß zu einem rein nichtabsorbierenden Target bis zu 45 % betragen können, sind die Differenzen eines Targets mit 90 % Ruß zu einem reinen Rußtarget mit maximal 8 % deutlich geringer. Die optischen Eigenschaften von Targets mit hohem Rußgehalt können durch ein reines Rußtarget angenähert werden.

Der Rußgehalt, ab dem diese Vereinfachung mit nur geringen Abweichungen der optischen Eigenschaften möglich ist, hängt vom Mischungszustand des Targets ab. Für das „homogene“ Target und „Rußkern“-Target ist dies für Rußvolumenanteile größer 70 % möglich. Für ein

„Rußmantel“-Target treten die geringen Abweichungen von max. 8 % erst ab einem Rußgehalt von 90 % auf.

Die Differenzen zwischen den optischen Eigenschaften der Mischungszustände („Rußmantel“, „Rußkern“ und „Homogen“) sind für die Morphologien Kugel, Würfel und Ellipsoid in etwa gleich groß. Mit zunehmendem Rußgehalt nehmen die Differenzen zwischen den Effizienzfaktoren und der Einfachstreueralbedo deutlich ab. Die größten Differenzen zwischen den Mischungszuständen treten für Targets mit Rußgehalten kleiner 50 % bei Durchmessern zwischen  $d = 0,6\text{--}0,8\text{ }\mu\text{m}$  und  $d = 1,6\text{--}2\text{ }\mu\text{m}$  und für Rußgehalte größer 50 % bei  $d < 1\text{ }\mu\text{m}$  auf. In Übereinstimmung mit den Berechnungen von *Ackerman and Toon* [1981] absorbiert Ruß als Kern eines Targets mit Kern-Mantel-Struktur die einfallende Strahlung effektiver als die Rußmantel-Struktur. Die nichtabsorbierende Hülle fokussiert die Photonen auf den absorbierenden Kern und erhöht dadurch den effektiven Wirkungsquerschnitt, während der Rußmantel eine größere Tendenz zur Reflexion und Refraktion der Photonen zeigt.

Ist der Mischungszustand eines Targets nicht bekannt, so erhöht die Vereinfachung der internen Struktur die Abweichungen zwischen den Effizienzfaktoren und Einfachstreueralbedo gegenüber der willkürlichen Auswahl eines internen Mischungszustandes kaum. Werden die beiden Parameter Mischungszustand und Morphologie kombiniert, nehmen die Differenzen zwischen den betrachteten Targets zu. Der gemeinsame Einfluss setzt sich dabei nichtlinear aus den einzelnen Einflüssen zusammen. Die Abweichungen zwischen den optischen Effizienzfaktoren nehmen dabei im Gegensatz zu den einzelnen Parametern (Mischungszustand, Morphologie) nur geringfügig mit zunehmendem Rußgehalt ab.

In Übereinstimmung mit unseren Berechnungen weisen auch *Ackerman and Toon* [1981] dem Rußgehalt eines Partikels gegenüber der Morphologie und dem Mischungszustand den größten Einfluss auf das optische Verhalten von Partikel zu.

### 8.3.2.2 Unterschiedliche Mischungszustände

Neben den symmetrischen Kern-Mantel-Strukturen werden in der Literatur auch Kern-Mantel-Strukturen mit asymmetrisch sitzendem Rußkern betrachtet [Chýlek *et al.*, 1996]. Markel and Shalaev [1999] berücksichtigten zusätzlich zu der Rußkern-Struktur auch Partikel mit Rußagglomerat-Einschlüssen. In der vorliegenden Arbeit wurden neben den Kern-Mantel-Strukturen weitere symmetrische Mischungszustände betrachtet. Zudem wurden nicht nur kugelförmige sondern auch würfelförmige Targets untersucht. Agglomerate als Rußeinschlüsse in einem kugelförmigen Partikel wurden anhand der realen „LACE“-Partikel untersucht und werden erst im nächsten Kapitel besprochen.

Während in der vorliegenden Arbeit immer eine Mittelung über mehrere Orientierungen zur einfallenden Strahlung vorgenommen wurde, betrachteten Chýlek *et al.* [1996] jeweils eine fixe Orientierung zur einfallenden Strahlung. Sie fanden dabei eine Erhöhung der Absorptionseigenschaften sowohl für Partikel mit einer festgelegten Orientierung als auch bei einer Mittelung über verschiedene Orientierungen zur einfallenden Strahlung. Die Extinktionseigenschaften werden hingegen nur geringfügig durch die Position der Rußeinschlüsse im Partikel beeinflusst. Die über verschiedene Orientierungen gemittelten optischen Eigenschaften inhomogener Partikel sind in ihren Berechnungen vergleichbar mit denen von Partikeln mit einem gemittelten Brechungsindex. Im Gegensatz dazu wurden bei den vorliegenden Berechnungen trotz einer Mittelung über mehrere Orientierungen für einige Mischungszustände („Halbiert“, „Rußmantel“, „Rußkern“) zwischen den optischen Eigenschaften deutliche Unterschiede zu einem „homogenen“ Target gefunden. Markel and Shalaev [1999] fanden ebenfalls eine Erhöhung der Absorption durch interne Mischung von Ruß in einer nichtabsorbierenden Matrix (Wasser). Dabei wird die Erhöhung der Absorption durch die fraktale Dimension der Einschlüsse mitbestimmt. Für kleine fraktale Dimensionen ( $D = 1$ ) ist die Absorption höher als für Partikel mit größerer fraktaler Dimension ( $D = 3$ ).

In der vorliegenden Arbeit wurden verschiedene Verteilungen – von gleichmäßiger Anordnung bis zu kompletter Trennung – der absorbierenden und nichtabsorbierenden Komponente betrachtet.

Die Einfachstreueralbedo ist bei den vorliegenden Berechnungen für Targets mit unterschiedlichen Mischungszuständen meist höher als für ein „homogenes“ Target. Wie erwartet zeigen die Mischungszustände mit einer möglichst homogenen Verteilung der beiden Komponenten („Gleichmäßig“ und „Gestreift“) die geringsten Abweichungen zu einem „homogenen“ Target. Die größten Differenzen treten für die Mischungszustände mit einer möglichst großen Trennung beider Komponenten („Halbiert“, „Rußmantel“, „Rußkern“) auf. Die Abweichun-

gen zwischen den Streueigenschaften der Targets sind größer als zwischen den Absorptionseigenschaften. Die Differenzen zwischen einem „homogenen“ Target und Targets mit unterschiedlichen Mischungszuständen variieren erheblich mit dem Targetdurchmesser. Mit zunehmender Targetgröße (insbesondere  $d > 1 \mu\text{m}$ ) nähern sich die optischen Eigenschaften der Targets (Rußgehalt  $> 50 \%$ ) einander an. *Fuller et al.* [1999] fanden für Partikel mit Kern-Mantel-Strukturen (Rußgehalt 25-50 %) eine um bis zu 15 % höhere Absorption als für eine gleichmäßige Verteilung der Rußkomponente im Partikel. Die Absorption der Kern-Mantel-Strukturen weicht bei der vorliegenden Arbeit für kugelförmige Targets mit ca. 18 % um einen ähnlichen Betrag von einem „homogenen“ Target ab.

Die maximalen Abweichungen zwischen den Effizienzfaktoren und der Einfachstreualbedo sind für kugelförmige Targets (50Vol.-% Ruß) mit unterschiedlichen Ruß-Brechungsindizes recht ähnlich. Für Targetdurchmesser  $d > 1 \mu\text{m}$  weichen auch die absoluten Werte der optischen Eigenschaften für Targets mit gleichem Mischungszustand meist nur geringfügig voneinander ab (Differenzen kleiner  $\sim 10 \%$ ). Bei den Absorptionseigenschaften sind die Abweichungen aufgrund unterschiedlicher Realteile des Brechungsindex mit bis zu 20 % gegenüber einer Änderung des Imaginärteils mit Abweichungen von bis zu 100 % von geringerer Bedeutung. Bei den Streueigenschaften hat hingegen eine Änderung des Realteils gegenüber einer Änderung des Imaginärteils größerer Bedeutung. Bei der Einfachstreualbedo betragen die Differenzen für Targets mit gleichem Mischungszustand unabhängig von einer Änderung des Realteils und/oder Imaginärteils maximal 40 %.

Änderungen des Brechungsindex können in Abhängigkeit des Mischungszustandes dessen Einfluss deutlich übersteigen.

Der Einfluss der unterschiedlichen Mischungszustände ändert sich nicht mit der Targetmorphologie. Die Mischungszustände „Gleichmäßig“ und „Gestreift“ zeigen auch für ein würfelförmiges Target die geringsten Abweichungen und für die Mischungszustände „Halbiert“, „Rußmantel“ und „Rußkern“ die höchsten Abweichungen zu einem „homogenen“ Target. Die Differenzen zwischen den Einfachstreualbedo sind für das würfelförmige Target mit bis zu  $\sim 55 \%$  größer als für die Kugel ( $\sim 35 \%$ ).

Die größten Unterschiede zwischen der Kugel und dem Würfel mit dem jeweils gleichen Mischungszustand treten bei den Streueigenschaften auf. Während zwischen Extinktions- und Absorptionseffizienzfaktoren und der Einfachstreualbedo maximale Abweichungen von 30-40 % vorkommen, können die Differenzen für die Streuung zwischen den beiden Morphologien mit bis zu 80 % erheblich größer. Die Streueffizienzfaktoren der würfelförmigen Targets sind unabhängig vom internen Mischungszustand meist höher als für das



entsprechende kugelförmige Target. Die hohen Differenzen zwischen den beiden Targetmorphologien treten insbesondere bei den Mischungszuständen „Mitte 1 und 2“ und „Halbiert“ auf. Für die Mischungszustände „Gleichmäßig“ und „Gestreift“ weichen die optischen Eigenschaften zwischen den Morphologien nicht stärker als für reine Rußtargets bzw. „homogene“ Targets ab.

Der Vergleich zwischen den Targetmorphologien mit gleichem Mischungszustand zeigt, dass der Mischungszustand die optischen Eigenschaften stärker beeinflusst als es die Morphologie tut. Der Einfluss des Mischungszustandes auf die optischen Eigenschaften eines Targets ist für die beiden Morphologien nahezu identisch.

Am Beispiel eines würfelförmigen Targets wurde der Einfluss der verschiedenen Mischungszustände in Abhängigkeit geringer Rußgehalte (10 %, 30 %, 50 %) untersucht. Die Differenzen zwischen den Streueffizienzfaktoren nehmen mit abnehmendem Rußgehalt ab, die Abweichungen zwischen den Absorptionseffizienzfaktoren hingegen zu. Während bei einem Target mit 50Vol.-% Ruß die Differenzen zwischen den Absorptionseffizienzfaktoren geringer sind als die Streueffizienzfaktoren, ist es bei einem Target mit 10Vol.-% umgekehrt.

Unabhängig von Targetmorphologie und Rußgehalt sind die maximalen Differenzen zwischen den Effizienzfaktoren und der Einfachstreualbedo bei allen drei Rußgehalten für Targets mit einem möglichst homogenen Mischungszustand („Gleichmäßig“, „Gestreift“) am geringsten und für eine möglichst große Trennung beider Komponenten („Halbiert“) am höchsten.

Der Rußgehalt hat gegenüber dem internen Mischungszustand die größere Bedeutung für die optischen Eigenschaften eines Targets.

## 8.4 Einfluss der Kohlenstoff-Sulfat-Mischpartikel auf die optischen Eigenschaften der Aerosole des LACE 98 - Feldexperiments

In diesem Kapitel wird der Einfluss der Kohlenstoff-Sulfat-Mischpartikel auf das gesamte Aerosol untersucht, der sich durch eine Variation des Brechungsindex und des Mischungszustands dieser Partikelgruppe ergibt. Wie in Kapitel 8.1.2 und 8.2.3 angesprochen, wurden neben den simulierten „LACE“-Partikeln homogene Partikel mit unterschiedlichen Rußvolumenanteilen und Kern-Mantel-Strukturen als Beispiele für Mischpartikel berücksichtigt. Als Referenz dienen die Werte von *Ebert et al.* [2002] für ein Partikel mit ca. 11 Vol.-% Ruß.

### 8.4.1 Optische Eigenschaften eines einzelnen Kohlenstoff-Sulfat-Mischpartikels („LACE“-Partikel“)

Reale Partikel haben eine wesentlich komplexere Struktur als die bis jetzt besprochenen Mischungszustände. Mit den „LACE 6%“- und „LACE 13%“-Partikeln wurde die interne Struktur zweier Partikel des LACE 98-Feldexperiments nachgebildet. Untersucht wird, ob bzw. wie gut die optischen Eigenschaften realer Partikel durch Partikel mit einfacheren Mischungszuständen („Homogen“, „Rußmantel“, „Rußkern“, „Halbiert“, „Außen-Mitte 2“) berechnet werden können.

Bei dem „LACE 6%“-Partikel sind 6 Vol.-% Ruß an bzw. nahe der Oberfläche lokalisiert. Die 13 Vol.-% Ruß des „LACE 13%“-Partikels befinden sich hingegen überwiegend in der Mitte des Partikels, können aber bis an die Oberfläche heranreichen.

Die Absorptionseffizienzfaktoren der „LACE“-Partikel werden durch eine Vereinfachung der Struktur unterschätzt, die Streueffizienzfaktoren hingegen eher überschätzt. Die optischen Eigenschaften des „LACE 6%“-Partikels können durch ein „Rußmantel“-Target mit Abweichungen kleiner 10 % für Extinktion und Einfachstreueralbedo berechnet werden. Während die Absorptionseigenschaften durch ein „homogenes“ Target mit einer Differenz von nur 6 % recht gut und auch besser als durch ein „Rußmantel“-Target (21 %) beschrieben werden, sind die Abweichungen für diese beiden Mischungszustände in der Streuung mit ~16 % annähernd gleich groß.

Die optischen Eigenschaften des „LACE 13%“-Partikels lassen sich hingegen nicht durch ein Target mit vereinfachtem Mischungszustand berechnen. Da die Rußeinschlüsse sowohl in der Mitte als auch nahe der Oberfläche liegen, werden die optischen Eigenschaften weder durch ein „Rußkern“-Target noch durch ein „Rußmantel“-Target beschrieben. Die Abweichungen zwischen den Einfachstreueralbedo betragen über 40 %. Auch der Mischungszustand

„Außen-Mitte 2“, bei dem die Rußkomponente als Scheibe in der Mitte des Partikels liegt, beschreibt die optischen Eigenschaften des „LACE 13%“-Partikels nicht korrekt. Die geringsten Abweichungen zwischen den Effizienzfaktoren und den Einfachstreualbedo treten auch bei diesem Partikel für ein „homogenes“ Target auf.

Für eine Vereinfachung der internen Struktur eines Partikels bietet sich ein „homogenes“ Target zur Beschreibung der optischen Eigenschaften an. In Fällen wie dem „LACE 6%“-Partikel, bei dem die Rußeinschlüsse einen durchlöcherten Rußmantel darstellen, kann auch eine „Rußmantel“-Struktur verwendet werden. Die anderen Strukturen („Halbiert“, „Außen-Mitte 2“) liefern hingegen hohe Abweichungen zu den optischen Eigenschaften der „LACE“-Partikel. Die Effizienzfaktoren und die Einfachstreualbedo zwischen den „Rußmantel“- und „Mie außen“-Targets bzw. „Rußkern“- und „Mie innen“-Targets weichen für beide Rußgehalte (6 % und 13 %) nur geringfügig voneinander ab (z.B. 3 % zwischen den Einfachstreualbedo). Aufgrund der geringen Differenzen zwischen den Effizienzfaktoren und den Einfachstreualbedo der Programme DDSCAT und „bhcoat“ bzw. „bhmie“ ist die Berechnung der optischen Eigenschaften der Targets mit den Strukturen („Homogen“, „Kern-Mantel“) aufgrund des geringeren Rechnungsaufwandes zu empfehlen.

Für beide „LACE“-Partikel wurden die optischen Eigenschaften für drei verschiedene Ruß-Brechungsindizes berechnet. Neben dem in der vorliegenden Arbeit verwendeten Referenzwert von  $m = 1,56-0,47i$  wurden auch die Werte  $m = 1,75-0,44i$  des LACE 98-Experiments [Bundke et al., 2002], [Wex et al., 2002] und  $m = 2,0-1,0i$  als oberer Grenzwert für die Ruß-Brechungsindizes berücksichtigt. Die Differenzen zwischen den Effizienzfaktoren und den Einfachstreualbedo zwischen den Targets mit  $m = 1,56-0,47i$  und  $m = 1,75-0,44i$  sind mit Abweichungen kleiner 13 % recht gering. Für den Ruß-Brechungsindex  $m = 2,0-1,0i$  sind die Differenzen hingegen mit bis zu 22 % zwischen den Einfachstreualbedo erheblich größer. Die Erhöhung des Realteils des Brechungsindex von 1,56 auf 1,75 führt (bei ähnlichem Imaginärteil) zu nahezu identischen optischen Eigenschaften. Kritischer ist dagegen die Kenntnis des Imaginärteils für die optischen Eigenschaften der Partikel. Bei der Erhöhung des Imaginärteils von  $k = 0,47$  auf  $k = 1$  weichen die Absorptionseffizienzfaktoren um bis zu ~80 %, die Einfachstreualbedo um ~22 % voneinander ab. Während bei dem „LACE 6%“-Partikel die Abweichungen für die verschiedenen Ruß-Brechungsindizes nur geringfügig mit dem Targetdurchmesser variieren, sind die Differenzen zwischen den „LACE 13 %“-Partikeln vom Targetdurchmesser abhängig. Mit steigendem Durchmesser nähern sich die optischen Eigenschaften einander an. So betragen z.B. die Abweichungen der Einfachstreualbedo für  $d < 1 \mu\text{m}$  ca. 22 %, für  $d > 1 \mu\text{m}$  hingegen nur noch 6 %.

Wie in Kapitel 8.1.3 angesprochen variiert der Rußvolumenanteil der „LACE“-Partikel je nach dessen Bestimmung (über die Dipolanzahl oder den Flächenanteil). Die Rußvolumenanteile liegen für das „LACE 6%“-Partikel bei 4 % (Flächenanteil) bzw. 6 % (Dipolanzahl), für das „LACE 13%“-Partikel bei 20 % (Flächenanteil) bzw. 13 % (Dipolanzahl). Die Abweichungen zwischen den optischen Eigenschaften aufgrund der unterschiedlichen Rußvolumenanteile der Partikel wurden anhand homogener Partikel mit einem volumengemittelten Brechungsindex berechnet. Die größten Abweichungen treten bei den Absorptionseigenschaften mit 33 % („LACE 6%“) bzw. 50 % („LACE 13%“) auf. Die Streueigenschaften differieren um 13 % bzw. 26 %. Für die Einfachstreualbedo sind die Differenzen mit 12 % („LACE 6%“) bzw. 20 % („LACE 13%“) ähnlich groß wie für die Streueffizienzfaktoren.

Die Differenzen zwischen den optischen Eigenschaften der Partikel sind aufgrund unterschiedlicher Rußvolumenanteile größer als für die Vereinfachung der internen Struktur durch ein „homogenes“ Target; es ist daher wichtiger, den Rußvolumenanteil eines Partikels zu bestimmen.

#### 8.4.1.1 Einfachstreualbedo von einzelnen Partikeln

In der vorliegenden Arbeit wurden die Einfachstreualbedo von intern gemischten Aerosolpartikeln mit unterschiedlichen Volumenanteilen (0-100 %) der absorbierenden Komponente betrachtet. Der Rußgehalt hat den größten Einfluss auf die optischen Eigenschaften eines Partikels [Ackerman and Toon, 1981]. Ab einem Rußgehalt von ~70 % nähern sich die optischen Eigenschaften der Partikel einander an. Die Bedeutung der Parameter Rußgehalt, Mischungszustand, Morphologie und Brechungsindex der absorbierenden Komponente nimmt in diesem Bereich deutlich ab. Bis zu einem Rußgehalt von ca. 30Vol.-% beeinflussen unterschiedliche Mischungszustände die optischen Eigenschaften am stärksten, wie auch von Chýlek et al. [1996] beschrieben. Der Wahl des komplexen Brechungsindex muss erst bei einer deutlichen Änderung des Imaginärteils (z.B. von  $k = 0,47$  auf  $k = 1$ ) zur Berechnung der Einfachstreualbedo besondere Bedeutung beigemessen werden.

Für die „LACE 6%“-Partikel mit den Ruß-Brechungsindizes  $m = 1,56-0,47i$  und  $m = 1,75-0,44i$  liegen die Einfachstreualbedo im Bereich der kritischen Einfachstreualbedo von  $\omega \sim 0,85$  für ländliche Gebiete, die während des LACE 98-Experiments betrachtet wurden. Die Werte der Einfachstreualbedo der „LACE 13%“-Partikel mit unterschiedlichen Brechungsindizes liegen hingegen unterhalb dieses Grenzwerts. Ackerman and Toon [1981] fanden für eine Einfachstreualbedo von  $\omega \sim 0,85$  ebenfalls einen Rußanteil von ~5 % für intern gemischte Partikel (Kern-Mantel-Struktur). Um diese Einfachstreualbedo zu erreichen,

muss bei einer externen Mischung mit 10-20 % ein deutlich höherer Rußgehalt vorliegen. Für den höheren Ruß-Brechungsindex von  $m = 2,0-1,0i$  liegen die Einfachstreualbedo für beide „LACE“-Partikel unterhalb der kritischen Einfachstreualbedo von  $\omega \sim 0,85$ . Zum Erreichen der kritischen Einfachstreualbedo muss bei dem höheren Brechungsindex ein niedrigerer Rußgehalt in den Partikeln vorliegen, als es für die Ruß-Brechungsindizes  $m = 1,56-0,47i$  und  $m = 1,75-0,44i$  erforderlich ist.

Die Frage, welche Abweichungen der Einfachstreualbedo zu einer Änderung des Vorzeichens des direkten Aerosoleffekts führen können, ist nicht einfach zu beantworten. Ist die Einfachstreualbedo der Aerosole bzw. Aerosolpartikel wesentlich größer oder kleiner als die kritische Einfachstreualbedo, so führt eine hohe Abweichung zu keiner Änderung des Strahlungsantriebs. Bei Werten nahe der kritischen Einfachstreualbedo kann hingegen schon eine geringe Differenz zu einem Vorzeichenwechsel des direkten Aerosoleffekts führen. Abweichungen von 10 % bei der Berechnung von Einfachstreualbedo werden von *Dubovik et al.* [1998] als akzeptabler Fehlerbereich beschrieben. *Redemann et al.* [2001] nimmt einen festen Toleranzbereich für die Berechnung der Einfachstreualbedo an. So können schon Änderungen der Einfachstreualbedo um  $\pm 0,05$  zu einem Wechsel des Vorzeichens des Strahlungsantriebs führen.

Für das „LACE 6%“-Partikel liegen die Einfachstreualbedo des „homogenen“ Targets und des „Rußmantel“-Targets innerhalb der 10 %-Spanne von *Dubovik et al.* [1998]. Für das „LACE 13%“-Partikel weichen die Einfachstreualbedo für das „homogene“ Target um maximal 15 % ab, was diesen Fehlerbereich geringfügig übersteigt. Die anderen Mischungszustände überschreiten mit Abweichungen bis zu 50 % deutlich die Toleranzgrenze zur Berechnung der Einfachstreualbedo für beide „LACE“-Partikel. Die Einfachstreualbedo der Targets mit „einfacheren“ Mischungszuständen sind meist größer als die der „LACE“-Partikel. Die Einfachstreualbedo der „LACE“-Partikel „pendeln“ für beide Rußgehalte in Abhängigkeit des Targetdurchmessers um die kritische Einfachstreualbedo. Der direkte Aerosoleffekt, d.h. Erwärmung oder Abkühlung der Atmosphäre, der „LACE“-Partikel wird trotz einer Vereinfachung der internen Struktur durch ein „homogenes“ Target richtig bestimmt. Für das „LACE 6%“-Partikel ist dies auch für die Annahme einer „Rußmantel“-Struktur gegeben. Die anderen Mischungszustände können hingegen zu einem abkühlenden und nicht zu einem erwärmenden Aerosoleffekt führen.

Zur Berechnung der optischen Eigenschaften ist die Wahl des Ruß-Brechungsindex, d.h.  $m = 1,56-0,47i$  oder  $m = 1,75-0,44i$ , im Rahmen des LACE 98-Feldexperiments gegenüber dem Mischungszustand der intern gemischten Targets kaum von Bedeutung.

### 8.4.2 Einfluss der unterschiedlichen Kohlenstoff-Sulfat-Mischpartikel auf den Brechungsindex der Aerosole des LACE 98-Feldexperiments

Die unterschiedlichen Annahmen bezüglich Mischungszustand, Rußgehalt und Brechungsindex der Rußkomponente der „LACE“-Partikel können für ein einzelnes Partikel Differenzen in den optischen Eigenschaften von bis zu 80 % bewirken. In diesem Kapitel wird nun der Einfluss unterschiedlicher Kohlenstoff-Sulfat-Mischpartikel (Variation von Mischungszustand und Rußgehalt) auf das gesamte Aerosol untersucht.

Bei der Berechnung des komplexen Brechungsindex werden für die Kohlenstoff-Sulfat-Mischpartikel homogene Partikel mit unterschiedlichen Rußgehalten betrachtet. Der in der Arbeit von *Ebert et al.* [2002] verwendete Brechungsindex  $m = 1,53 - 0,05i$  entspricht in etwa einem Rußvolumenanteil von 11 % der Mischpartikel. Daneben werden auch die Werte für „homogene“ Targets mit 4Vol.-%, 6Vol.-%, 13Vol.-% und 20Vol.-% Ruß entsprechend den „LACE“-Partikeln (siehe Kapitel 8.1.2) mit einem Ruß-Brechungsindex von  $m = 1,56 - 0,47i$  angenommen. Die Brechungsindizes der verschiedenen Komponenten der Aerosole sind in Tabelle 5.5, die unterschiedlichen volumengemittelten Brechungsindizes für die Kohlenstoff-Sulfat-Mischpartikel in Tabelle 8.2 aufgeführt.

Tabelle 8.2:

Unterschiedliche Brechungsindizes für die Kohlenstoff-Sulfat-Mischpartikel.

Brechungsindex der Rußkomponente	$1,56 - 0,47i$	$1,75 - 0,44i$	$2,0 - 1,0i$
Rußvolumenanteil der Kohlenstoff-Sulfat-Mischpartikel:	Brechungsindizes der Kohlenstoff-Sulfat-Mischpartikel:		
4 %	$1,534 - 0,06i$	$1,54 - 0,02i$	$1,548 - 0,04i$
6 %	$1,532 - 0,029i$	$1,543 - 0,026i$	$1,558 - 0,06i$
13 %	$1,531 - 0,019i$	$1,559 - 0,057i$	$1,559 - 0,13i$
20 %	$1,536 - 0,094i$	$1,574 - 0,088i$	$1,624 - 0,2i$
[ <i>Ebert et al.</i> , 2002]	$1,53 - 0,05i$		

Der komplexe Brechungsindex des gesamten Aerosols wird entsprechend Gleichung 6.1 berechnet, d.h. die Brechungsindizes der einzelnen Partikelgruppen werden entsprechend dem Volumenanteil (Anhang Tab. A 5.2) der Partikelgruppe am gesamten Aerosol gewichtet. Die sich daraus ergebenden komplexen Brechungsindizes sind in Tabelle 8.3 für die einzelnen Probennahmetage mit einem Ruß-Brechungsindex von  $m = 1,56 - 0,47i$  aufgelistet. Bei den Berechnungen wurden Partikel mit einem Durchmesser zwischen 0,1  $\mu\text{m}$  und 2  $\mu\text{m}$  betrachtet.

Tabelle 8.3:

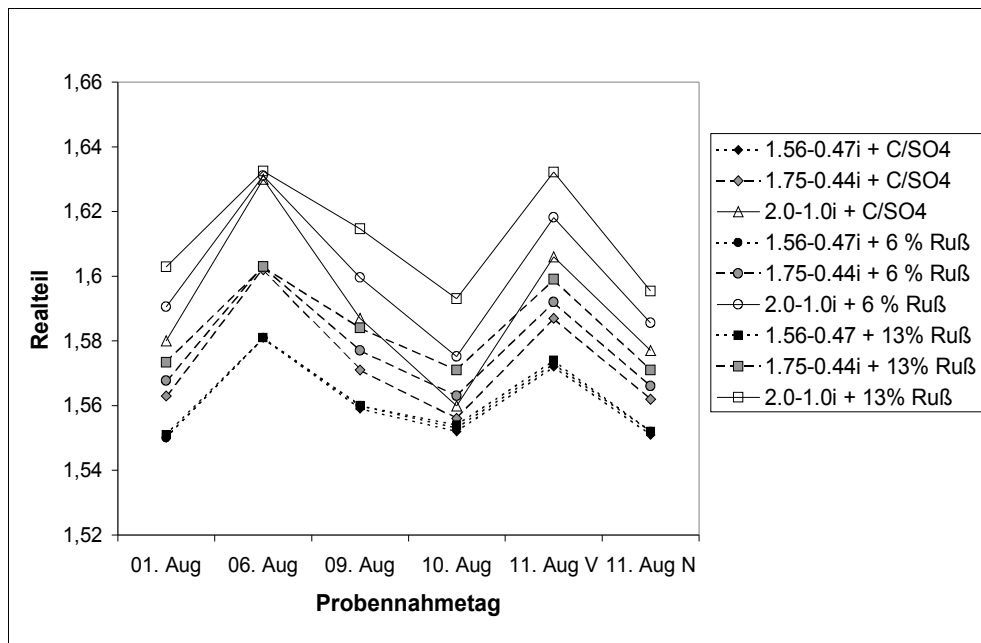
Komplexe Brechungsindizes der „LACE 98“-Aerosole für verschiedenen Brechungsindizes der Kohlenstoff-Sulfat-Mischpartikelgruppe (Ruß-Komponente:  $m = 1,56-0,47i$ ). Zusätzlich sind die Volumenanteile dieser Partikelgruppe am gesamten Aerosol mit angegeben.

Probennahmetag	01. Aug. 98	06. Aug. 98	09. Aug. 98	10. Aug. 98	11. Aug. 98 Vormittag	11. Aug. 98 Nachmittag
Volumenanteil der Kohlenstoff-Sulfat-Mischpartikel						
	37 %	5 %	46 %	54 %	43 %	30 %
Brechungsindizes						
Nach <i>Ebert et al.</i> [2002]	1,55 - 0,052i	1,581 - 0,057i	1,559 - 0,054i	1,552 - 0,036i	1,572 - 0,06i	1,551 - 0,044i
4Vol.-% Ruß	1,55 - 0,044i	1,581 - 0,056i	1,56 - 0,044i	1,553 - 0,024i	1,573 - 0,05i	1,552 - 0,037i
6Vol.-% Ruß	1,551 - 0,056i	1,581 - 0,057i	1,56 - 0,059i	1,554 - 0,042i	1,574 - 0,065i	1,552 - 0,047i
13Vol.-% Ruß	1,55 - 0,04i	1,581 - 0,055i	1,559 - 0,04i	1,553 - 0,019i	1,573 - 0,046i	1,552 - 0,034i
20Vol.-% Ruß	1,552 - 0,06i	1,581 - 0,059i	1,561 - 0,074i	1,555 - 0,06i	1,575 - 0,079i	1,553 - 0,057i

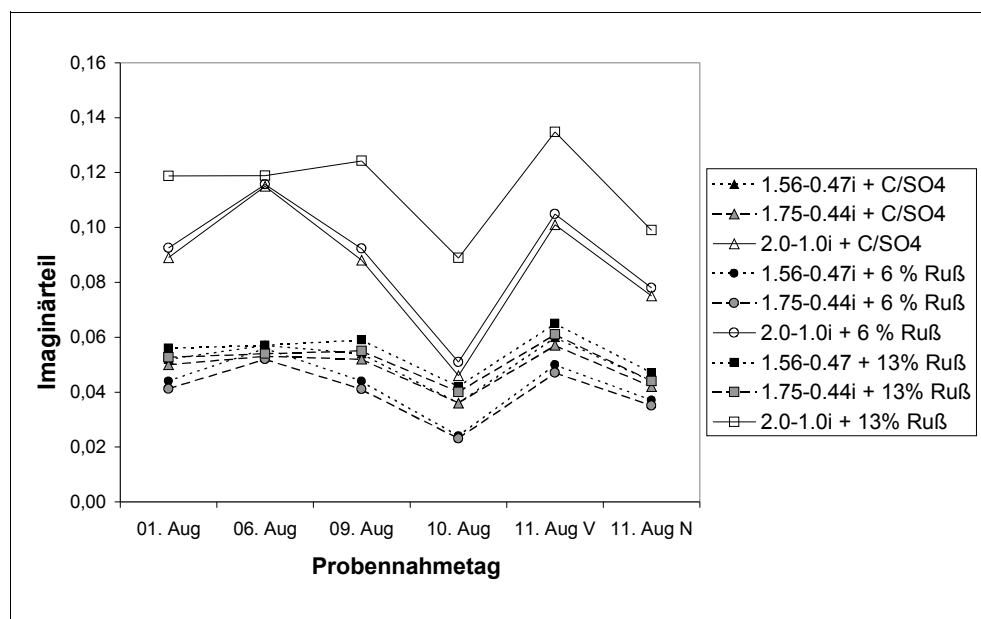
Die Brechungsindizes der Kohlenstoff-Sulfat-Mischpartikel unterscheiden sich vorwiegend in ihrem Imaginärteil. Die Realteile weichen nur um 0,3 % voneinander ab, die Imaginärteile hingegen um bis zu 88 %. Die Differenzen für das gesamte Aerosol sind gegenüber den Unterschieden zwischen den Brechungsindizes der Mischpartikel deutlich geringer. Als Referenz dienen die Werte der Aerosole mit dem Kohlenstoff-Sulfat-Mischpartikel-Brechungsindex von *Ebert et al.* [2002]. Der Realteil des Gesamtaerosol-Brechungsindex variiert aufgrund der unterschiedlichen Werte der Kohlenstoff-Sulfat-Mischpartikel nur um ~0,2 %. Die Differenzen zwischen den Imaginärteilen der berechneten Gesamtaerosol-Brechungsindizes variieren erheblich mit dem Volumenanteil der Mischpartikelgruppe am gesamten Aerosol. Für den sehr geringen Volumenanteil von 5 % am 06. August treten nur Differenzen von 3 % auf. Am 10. August betragen die Abweichungen des Imaginärteils hingegen bis zu 66 % bei einem Volumenanteil von über 50 %. Trotz der hohen prozentualen Abweichungen von über 60 % variieren die absoluten Werte des Imaginärteils nur um maximal 0,05.

Wie in Kapitel 8.4.1 angesprochen, ändern sich die optischen Eigenschaften der Ruß-Sulfat-Mischpartikel für einen Ruß-Brechungsindex von  $m = 1,56-0,47i$  und  $m = 1,75-0,44i$  nur geringfügig, für einen Ruß-Brechungsindex von  $m = 2,0-1,0i$  hingegen deutlich. Die Frage, ob und wie sich diese unterschiedlichen Brechungsindizes der Rußpartikel und damit auch der Mischpartikel auf den Brechungsindex des gesamten Aerosols auswirken, soll in diesem Abschnitt behandelt werden. Betrachtet werden dazu die Ruß-Brechungsindizes  $m = 1,56-0,47i$ ,  $1,75-0,44i$  und  $2,0-1,0i$  und volumengemittelte Brechungsindizes für Mischungspartikel mit einem Rußgehalt von 6Vol.-%, 11Vol.-% bzw. 13Vol.-%. Als Bezugspunkt wird ein Aerosol mit einem Ruß-Brechungsindex von  $m = 1,56-0,47i$  und einem Volumengehalt von 11 % für

die Mischpartikel (d.h. Werte von *Ebert et al.* [2002]) verwendet. In Abbildung 8.2 sind die Real- und Imaginärteile für verschiedene Probennahmetage dargestellt.



8.2a) Realteile der Gesamtaerosol-Brechungsindizes



8.2b) Imaginärteile der Gesamtaerosol-Brechungsindizes

Abbildung 8.2:

Realteile (a) und Imaginärteile (b) der Brechungsindizes für die Aerosole der verschiedenen Probennahmetage.

Die Variation des Realteils des komplexen Ruß-Brechungsindex wirkt sich kaum auf den Brechungsindex des gesamten Aerosols aus. Die Realteile an einem Probennahmetag weichen für die unterschiedlichen Brechungsindizes der Ruß- und Mischpartikel-Komponente des Aerosols nur um maximal 4 % voneinander ab. Die Differenzen für den Imaginärteil sind



hingegen wesentlich höher. Zwischen den Aerosol-Brechungsindizes sind für die beiden Ruß-Brechungsindizes  $m = 1,56-0,47i$  und  $1,75-0,44i$  und auch für verschiedene Ruß-Sulfat-Mischpartikel die Differenzen mit bis zu 30 % wesentlich geringer als mit Abweichungen von über 100 % für einen Ruß-Brechungsindex von  $m = 2,0-1,0i$ .

Die aus der Einzelpartikelanalyse berechneten Brechungsindizes wurden mit Brechungsindizes berechnet aus verschiedenen optischen Messungen von *Bundke et al.* [2002] und *Wex et al.* [2002] verglichen (siehe Abb. 5.5). *Bundke et al.* [2002], *Wex et al.* [2002] nehmen für ihre Berechnungen einen Ruß-Brechungsindizes von  $m = 1,75-0,44i$  an. Unter der Annahme eines Ruß-Brechungsindizes von  $m = 1,56-0,47i$  bei der HRSEM-Analyse weichen die Realteile der Aerosol-Brechungsindizes um  $\sim 3$  %, die Imaginärteile um  $\sim 70$  % voneinander ab. Wird bei der HRSEM-Analyse ebenfalls ein Ruß-Brechungsindex von  $m = 1,75-0,44i$  verwendet, steigen die berechneten Brechungsindizes der Aerosole an. Die Differenzen der Realteile nehmen daraufhin auf  $\sim 5$  % zu. Die Abweichungen zwischen den Imaginärteilen sind hingegen mit  $\sim 70$  % gleich hoch.

Auch die Wahl des wesentlich größeren Ruß-Brechungsindex von  $m = 2,0-1,0i$  führt bei den Realteilen des Aerosol-Brechungsindex mit  $\sim 6$  % zu ähnlich niedrigen Differenzen zwischen der HRSEM-Analyse und den optischen Messungen. Die Abweichungen zwischen den Imaginärteilen sind mit bis zu  $\sim 90$  % deutlich höher.

Die große Variation an Ruß-Brechungsindizes in der Literatur (siehe auch Tab. 6.1) ist bei der Berechnung von Brechungsindizes zu beachten. Insbesondere die Wahl des Imaginärteils kann deutlichen Einfluss auf die Ergebnisse von Berechnungen und damit deren Übereinstimmung mit Messungen nehmen. Die unterschiedliche Wahl der Ruß-Brechungsindizes von  $m = 1,56-0,47i$  und  $m = 1,75-0,44i$  während des LACE 98-Feldexperiments hat nur geringen Einfluss auf die Brechungsindizes der Aerosole.

#### **8.4.3 Einfluss unterschiedlicher Kohlenstoff-Sulfat-Mischpartikel auf die Einfachstreualbedo der Aerosole des LACE 98-Feldexperiments**

Für die Aerosole des LACE 98-Feldexperiments werden die Extinktions-, Absorptions- und Streukoeffizienten sowie die Einfachstreualbedo berechnet. Dabei wird, wie bei der Berechnung des komplexen Brechungsindex, das Augenmerk auf den Einfluss der Kohlenstoff-Sulfat-Mischpartikel gelegt. Neben homogenen, kugelförmigen Partikeln mit unterschiedlichen Brechungsindizes werden auch die optischen Eigenschaften der simulierten „LACE“-Partikel und der Partikel mit Kern-Mantel-Strukturen berücksichtigt.

### 8.4.3.1 Extinktions-, Absorptions- und Streukoeffizient der Aerosole des LACE-Feldexperiments

Die Effizienzfaktoren wurden auf Basis der Streutheorie für ein einzelnes Partikel durchgeführt. Für eine Ansammlung von Partikeln ist die Bestimmung der Streuintensitäten wesentlich komplizierter. Unter der Annahme, dass die mittleren Abstände zwischen den Partikeln eines Aerosols gegenüber dem Partikeldurchmesser groß sind, kann die Streuintensität des Aerosols als Summe der einzelnen Streuintensitäten der Partikel berechnet werden. Die optischen Eigenschaften eines Aerosols werden durch die Extinktions-, Absorptions- und Streukoeffizienten beschrieben. Sie hängen von der Partikelgröße, d.h. der Größenverteilung des Aerosols, des komplexen Brechungsindex der Partikel und der Wellenlänge des einfallenden Lichts ab.

Die Extinktions- ( $b_{ext}$ ), Absorptions- ( $b_{abs}$ ) und Streukoeffizienten ( $b_{sca}$ ) werden mit den Anzahl-Größenverteilungen von *Wex et al.* [2002] und der Aerosolzusammensetzung aus der Einzelpartikelanalyse nach

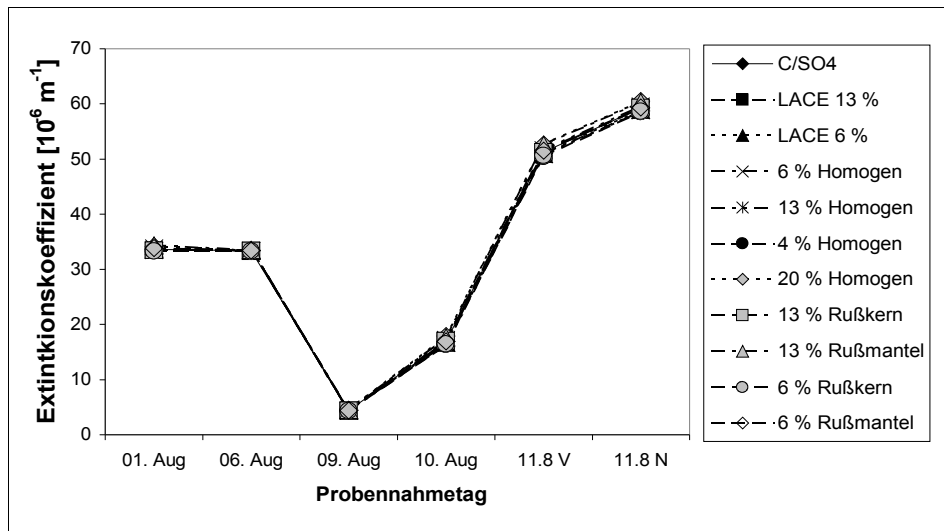
$$b_{ext,abs,sca} = \int \frac{\pi D^2}{4} Q_{ext,abs,sca} \frac{dN}{d \log D} d \log D \quad (8.2)$$

berechnet [*Seinfeld and Pandis*, 1998], mit  $D$ : Durchmesser,  $Q_{ext,abs,sca}$ : Extinktions-,

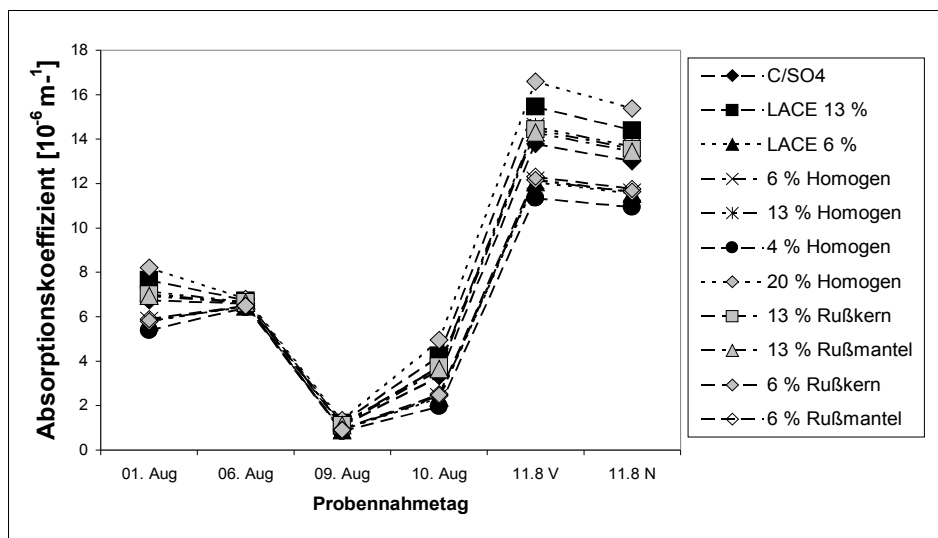
Absorptions-, Streueffizienzfaktor und  $\frac{dN}{d \log D}$ : Anzahl-Größenverteilung. Die Extinktions-,

Absorptions- und Streukoeffizienten haben die Einheit [1/m]. Die Anzahl-Größenverteilungen sind im Anhang in Tabelle A 8.1 gegeben, die relativen Häufigkeiten der Partikelgruppen der Aerosole sind schon in Tabelle A 5.1 aufgeführt. Bei der Berechnung der optischen Eigenschaften der Aerosole werden Partikel mit Durchmessern zwischen 0,1  $\mu\text{m}$  und 2  $\mu\text{m}$  betrachtet. Die Effizienzfaktoren einer Größenklasse werden durch Mittelung der Effizienzfaktoren in dieser Größenklasse bestimmt.

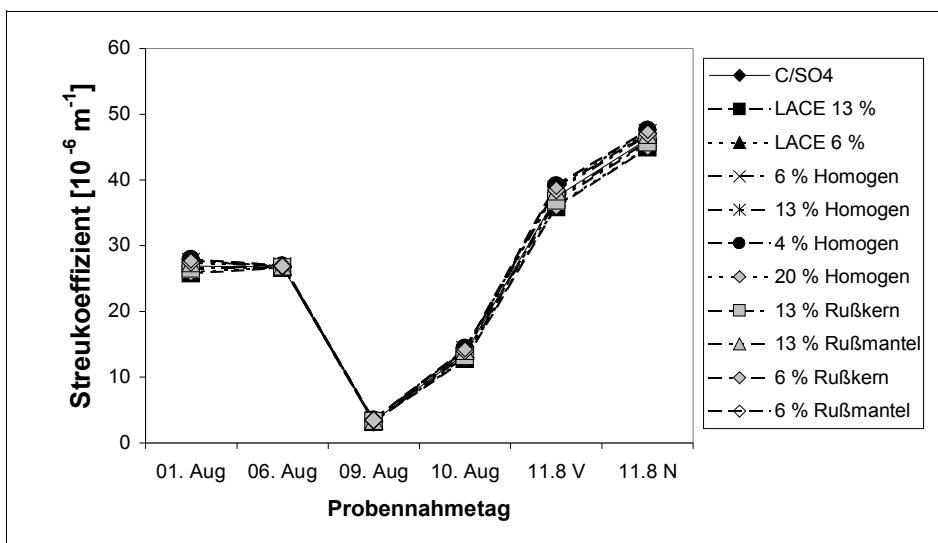
Die Extinktions-, Absorptions- und Streukoeffizienten der Aerosole werden für verschiedene optische Effizienzfaktoren der Kohlenstoff-Sulfat-Mischpartikel berechnet. Als Referenz zur Auswertung der Extinktions-, Absorptions- und Streukoeffizienten dienen die Werte für ein Aerosol mit den Kohlenstoff-Sulfat-Mischpartikeln von *Ebert et al.* [2002]. Die Koeffizienten sind für den Ruß-Brechungsindex  $m = 1,56-0,47i$  in Abbildung 8.3 dargestellt.



8.3a)



8.3b)



8.3c)

Abbildung 8.3:

Extinktions- (a), Absorptions- (b) und Streukoeffizienten (c) für verschiedene Probennahmetage.

Für eine Variation des Brechungsindex der Partikel, d.h. für unterschiedliche Rußgehalte der Partikel (hier: 4-20 %), weichen die Absorptionskoeffizienten der Aerosole stärker als für unterschiedliche Mischungszustände („LACE“-Partikel, „homogenes“ Target und Kern-Mantel-Struktur) voneinander ab. Die Extinktions- und Streukoeffizienten der Aerosole differieren für beide Parameter (Rußgehalt, Mischungszustand) nur um maximal 6 %. Die Absorptionskoeffizienten können hingegen bei einem hohen Anteil (über 50Vol.-%) der Mischpartikel am gesamten Aerosol für unterschiedliche Rußvolumina bis zu 90 % (Vergleich 4Vol.-% zu 20Vol.-% Ruß), für unterschiedliche Mischungszustände aber „nur“ um 14 % voneinander abweichen. Die unterschiedlichen Rußbestimmungen für die „LACE“-Partikel führen für die Extinktions- und Streukoeffizienten ebenfalls nur zu Abweichungen von 6 %, während für die Absorptionskoeffizienten Differenzen von bis zu 16 % auftreten können. Zur Reduktion der Fehler bei der Berechnung der optischen Aerosol-Eigenschaften ist die Bestimmung des Rußgehaltes wichtiger als die des internen Mischungszustands der Mischpartikel.

Die Extinktions-, Absorptions- und Streukoeffizienten wurden nicht nur für Ruß mit einem Brechungsindex von  $m = 1,56-0,47i$  sondern auch für die Brechungsindizes  $m = 1,75-0,44i$  und  $m = 2,0-1,0i$  berechnet. Als Mischpartikel wurden die Kohlenstoff-Sulfat-Mischpartikel von *Ebert et al.* [2002] und die beiden „LACE“-Partikel berücksichtigt. Die Werte sind in Tabelle 8.4 aufgelistet.

Die Differenzen zwischen den optischen Aerosoleigenschaften nehmen mit größer werdendem Brechungsindex zu. Besonders deutlich ist dies bei den Absorptionskoeffizienten zu sehen. Für  $m = 1,75-0,44i$  können die Abweichungen bei einem Mischpartikelanteil größer 50 % bis zu 33 %, für  $m = 2,0-1,0i$  aber bis zu 87 % betragen. Die Differenzen zwischen den Extinktions- und Streukoeffizienten sind hingegen mit maximal 7 % bzw. 12 % auch für hohe Brechungsindizes recht gering. Die Abweichungen zwischen den Extinktions- und Streukoeffizienten der Aerosole mit verschiedenen Ruß-Brechungsindizes (Referenz:  $m = 1,56-0,47i$ ) sind mit 6 % bzw. 17 % geringfügig größer. Die Abweichungen zwischen den Absorptionskoeffizienten sind mit max. 60 % ( $m = 2,0-1,0i$ ) sogar geringer als für Aerosole mit unterschiedlichen Rußgehalten der Mischpartikel.

Zur Berechnung der optischen Eigenschaften von Aerosolen ist die Bestimmung des Rußvolumenanteils der Mischpartikel und auch die Wahl des Brechungsindex gegenüber dem internen Mischungszustand von größerer Bedeutung.

Tabelle 8.4:

Extinktions- ( $b_{\text{ext}}$ ), Absorptions- ( $b_{\text{abs}}$ ) und Streukoeffizienten ( $b_{\text{sca}}$ ) für die Aerosole der verschiedenen Probenahme- und Brechungsindizes  $m = 1,75-0,44i$  und  $m = 2,0-1,0i$  der Rußkomponente und den Kohlenstoff-Sulfat-Mischpartikel „C/SO<sub>4</sub>“ nach Ebert *et al.* [2002], „LACE 13%“ und „LACE 6%“. Die Koeffizienten sind in der Einheit [ $10^{-6}$  1/m] angegeben.

			01. Aug. 98	06. Aug. 98	09. Aug. 98	10. Aug. 98	11. Aug. 98 Vormittag	11. Aug. 98 Nachmittag
1,75-0,44i	$b_{\text{ext}}$	C/SO <sub>4</sub>	34,3	34,3	4,5	17,0	52,6	60,4
		LACE 13 %	34,6	34,4	4,5	17,6	53,4	61,0
		LACE 6 %	34,4	34,4	4,5	16,9	52,4	60,3
	$b_{\text{abs}}$	C/SO <sub>4</sub>	6,8	6,6	1,1	3,3	13,8	12,9
		LACE 13 %	7,7	6,8	1,2	4,2	15,4	14,2
		LACE 6 %	5,7	6,5	0,9	2,2	11,8	11,2
	$b_{\text{sca}}$	C/SO <sub>4</sub>	27,5	27,7	3,4	13,7	38,8	47,5
		LACE 13 %	26,9	27,6	3,3	13,4	38,0	46,8
		LACE 6 %	28,7	27,9	3,6	14,7	40,6	49,1
2,0-1,0i	$b_{\text{ext}}$	C/SO <sub>4</sub>	36,1	36,6	4,8	17,6	57,0	65,6
		LACE 13 %	37,2	36,7	5,1	19,6	60,0	68,3
		LACE 6 %	36,9	36,8	4,9	18,4	58,4	66,8
	$b_{\text{abs}}$	C/SO <sub>4</sub>	7,8	8,0	1,3	3,6	16,5	16,1
		LACE 13 %	10,7	8,4	1,8	6,8	22,0	20,7
		LACE 6 %	7,8	8,0	1,3	3,7	16,5	16,1
	$b_{\text{sca}}$	C/SO <sub>4</sub>	28,3	28,6	3,5	14,0	40,5	49,5
		LACE 13 %	26,5	28,3	3,3	12,8	38,0	47,6
		LACE 6 %	29,1	28,8	3,6	14,7	41,9	50,7

#### 8.4.3.2 Vergleich Interne – Externe Mischung der Kohlenstoff-Sulfat-Mischpartikel für die Aerosole des LACE 98-Feldexperiments

Anhand der „LACE“-Aerosole wird die Bedeutung von interner bzw. externer Mischung der Kohlenstoff-Sulfat-Mischpartikel auf die optischen Eigenschaften der Aerosole betrachtet. Die Anzahl-Größenverteilung einer externen Mischung aller Partikel wurde aus den Anzahl-Größenverteilungen der „LACE“-Aerosole berechnet. Für die Kohlenstoff-Sulfat-Mischpartikel wurden Ruß-Volumenanteile von 6 % („LACE 6%“-Partikel), 11 % (C/SO<sub>4</sub>-Mischpartikel) und 13 % („LACE 13%“-Partikel) angenommen und sowohl für die Ruß- als auch für die Ammoniumsulfat-Komponente eine eigene Größenverteilung berechnet. Während die aus den Mischpartikeln berechneten Ammoniumsulfatpartikel nahezu die gleiche Anzahl-Größenverteilung wie die Kohlenstoff-Sulfat-Mischpartikelartikeln zeigen, findet sich die Rußkomponente vorwiegend in der Größenklasse 0,1-0,2  $\mu\text{m}$  wieder. Als Referenz wurden die Werte der Aerosole mit interner Mischung der Kohlenstoff-Sulfat-Mischpartikel bzw. die Werte für einen Ruß-Brechungsindex von  $m = 1,56-0,47i$  verwendet. Daneben wurden die Ruß-Brechungsindex  $m = 1,75-0,44i$  und  $2,0-1,0i$  berücksichtigt. Die Extinktions-, Absorptions-, Streukoeffizienten und Einfachstreueralbedo für die externe Mischung der

Kohlenstoff-Sulfat-Mischpartikel sind für einen Ruß-Brechungsindex von  $m = 1,56-0,47i$  in Abbildung 8.4 und für die Ruß-Brechungsindizes  $m = 1,75-0,44i$  und  $2,0-1,0i$  in Tabelle 8.5 aufgeführt.

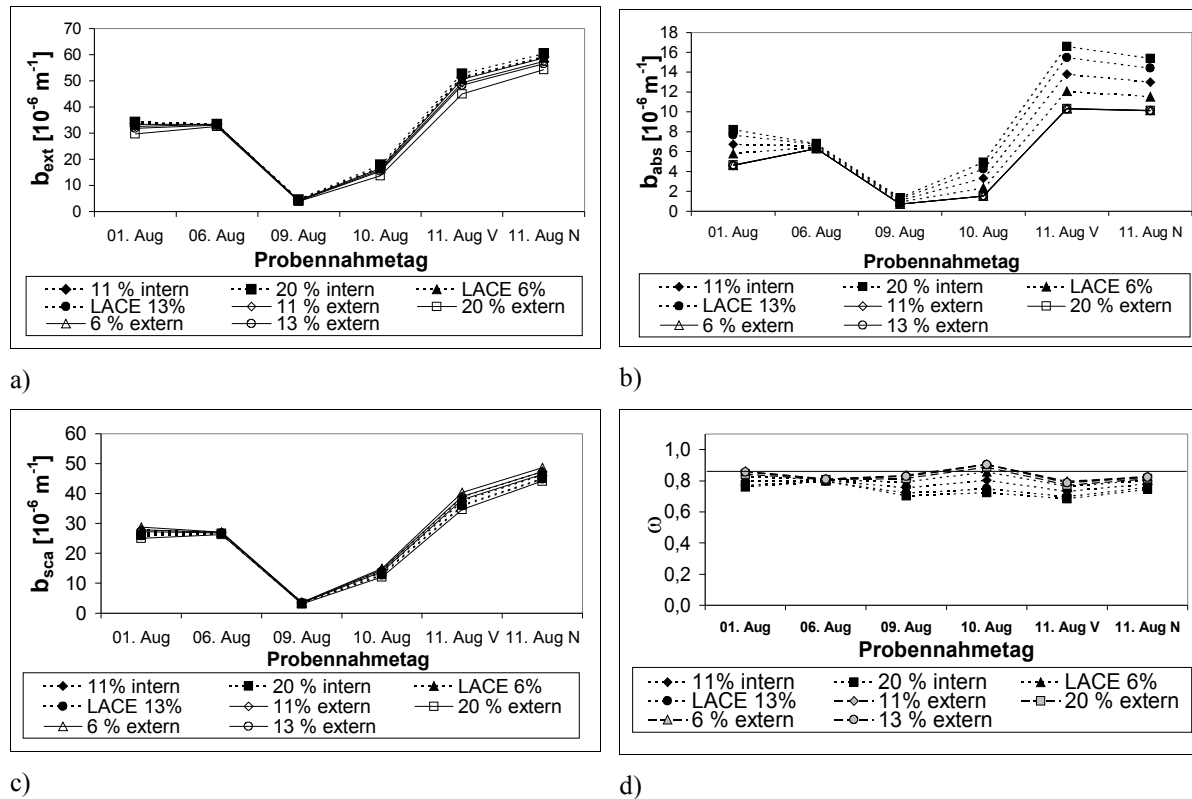


Abbildung 8.4:

a) Extinktions- ( $b_{ext}$ ), b) Absorptions- ( $b_{abs}$ ), c) Streukoeffizienten ( $b_{sca}$ ) und d) Einfachstreuquerschnitt ( $\omega$ ) für die verschiedenen Probennahmetage mit dem Brechungsindex  $m = 1,56-0,47i$  der Rußkomponente. Die Kohlenstoff-Sulfat-Mischpartikel werden sowohl als intern als auch extern gemischt betrachtet. Die Koeffizienten sind in der Einheit  $[10^{-6} 1/m]$  angegeben. Die durchgezogene Linie in Abbildung 8.3d zeigt die kritische Einfachstreuquerschnitt von  $\omega = 0,85$  für das LACE98-Feldexperiment an.

Tabelle 8.5:

Einfachstreualbedo ( $\omega$ ), Extinktions- ( $b_{\text{ext}}$ ), Absorptions- ( $b_{\text{abs}}$ ) und Streukoeffizienten ( $b_{\text{sca}}$ ) für die verschiedenen Probennahmetage mit den Brechungsindizes  $m = 1,75-0,44i$  und  $m = 2,0-1,0i$  der Rußkomponente. Die Kohlenstoff-Sulfat-Mischpartikel werden als externe Mischung ihrer Komponenten betrachtet. Die Koeffizienten sind in der Einheit [ $10^{-6}$  1/m] angegeben.

		01. Aug. 98	06. Aug. 98	09. Aug. 98	10.08.98	11. Aug. 98 Vormittag	11. Aug. 98 Nachmittag	
1,75-0,44i	$\omega$	C/SO <sub>4</sub>	0,86	0,81	0,84	0,91	0,80	0,83
		LACE 13 %	0,86	0,81	0,83	0,91	0,79	0,83
		LACE 6 %	0,86	0,81	0,84	0,91	0,80	0,83
	b <sub>ext</sub>	C/SO <sub>4</sub>	33,1	34,3	4,3	16,0	50,6	58,6
		LACE 13 %	32,5	34,0	4,2	15,5	49,5	57,6
		LACE 6 %	34,0	34,3	4,4	16,6	51,9	60,0
	b <sub>abs</sub>	C/SO <sub>4</sub>	4,6	6,4	0,7	1,4	10,2	9,9
		LACE 13 %	4,6	6,4	0,7	1,4	10,2	9,9
		LACE 6 %	4,6	6,4	0,7	1,5	10,2	10,0
	b <sub>sca</sub>	C/SO <sub>4</sub>	28,5	27,9	3,6	14,6	40,4	48,7
		LACE 13 %	27,9	27,7	3,5	14,1	39,3	47,7
		LACE 6 %	29,4	27,9	0,7	15,1	41,7	50,0
2,0-1,0i	$\omega$	C/SO <sub>4</sub>	0,83	0,79	0,80	0,88	0,76	0,79
		LACE 13 %	0,83	0,79	0,80	0,87	0,75	0,79
		LACE 6 %	0,84	0,79	0,80	0,88	0,76	0,79
	b <sub>ext</sub>	C/SO <sub>4</sub>	35,1	36,6	4,6	17,0	55,6	64,4
		LACE 13 %	34,6	36,4	4,6	16,5	54,6	63,4
		LACE 6 %	36,0	36,6	4,8	17,6	57,0	65,8
	b <sub>abs</sub>	C/SO <sub>4</sub>	5,8	7,7	0,9	2,1	13,4	13,6
		LACE 13 %	5,9	7,7	0,9	2,1	13,4	13,6
		LACE 6 %	5,8	7,7	0,9	2,2	13,5	13,7
	b <sub>sca</sub>	C/SO <sub>4</sub>	29,3	28,9	3,7	14,9	42,2	50,8
		LACE 13 %	28,7	28,7	3,7	14,4	41,2	49,8
		LACE 6 %	30,2	28,9	3,9	15,4	43,5	52,1

Unterschiede zwischen der internen und externen Mischung der Kohlenstoff-Sulfat-Mischpartikel treten bei den optischen Eigenschaften der Aerosole besonders für die Absorptionskoeffizienten mit bis zu 69 % (Volumenanteil der Mischpartikel größer 50 %) auf. Die Extinktions- und Streukoeffizienten weichen hingegen nur um max. 24 % bzw. 9 % zwischen interner und externer Mischung ab. Die Einfachstreualbedo differieren für einen Volumenanteil von über 50 % der Mischpartikel um bis zu 23 %. Die hohen Abweichungen der Absorptionskoeffizienten sind darauf zurückzuführen, dass die Mischpartikel eine breitere Größenverteilung besitzen und wesentlich mehr Strahlung absorbieren als die entsprechende externe Rußkomponente, die vorwiegend im Größenbereich kleiner 0,4  $\mu\text{m}$  liegt. Da sich die Größenverteilung zwischen den Mischpartikeln und der externen Ammoniumsulfatkomponente kaum unterscheiden, haben die Aerosole mit interner bzw. externer Mischung ähnliche Streueigenschaften.

An den Probennahmetagen 1. und 10. August ist der Mischungszustand der Kohlenstoff-Sulfat-Mischpartikel für den Klimaeffekt des Aerosols von Bedeutung. Während die Aerosole mit interner Partikelmischung einen erwärmenden Effekt zeigen, liegen die Einfachstreualbedo der Aerosole mit externer Mischung der Partikel vorwiegend oberhalb der kritischen Einfachstreualbedo und würden somit zu einem abkühlenden Klimaeffekt führen. An den Tagen 6., 9. und 11. August (vor- und nachmittags) führen sowohl der interne als auch externe Mischungszustand einheitlich zu einem erwärmenden, die Einfachstreualbedo liegen sowohl für die interne als auch externe Mischung der Aerosolpartikel unterhalb der kritischen Einfachstreualbedo. Am 10. August können die Einfachstreualbedo oberhalb der kritischen Einfachstreualbedo liegen und besitzen damit einen abkühlenden Klimaeffekt. Der abkühlende Effekt dieses Aerosols ist auf den deutlich geringeren Anteil an Ruß im Vergleich zu den anderen Probennahmetagen zu erklären.

Die Einfachstreualbedo der externen und internen Mischung weichen sowohl mit zunehmendem Rußgehalt der Kohlenstoff-Sulfat-Mischpartikel als auch mit zunehmendem Volumenanteil der Mischpartikel am gesamten Aerosol stärker voneinander ab.

Zur Berechnung der Einfachstreualbedo sind der Rußgehalt, der Ruß-Brechungsindex und der interne bzw. externe Mischungszustand der Kohlenstoff-Sulfat-Mischpartikel von größter Wichtigkeit. Der tatsächliche Anordnung der Rußkomponente in der Sulfatmatrix ist hingegen von untergeordneter Bedeutung; die Einfachstreualbedo kann gut, d.h. mit ~10 % Abweichung, mit „homogenen“ Partikeln berechnet werden. Zudem ist der Anteil der Mischpartikelgruppe am gesamten Aerosol zu beachten, da mit zunehmendem Volumenanteil dieser Partikelgruppe sich die Differenzen aufgrund unterschiedlicher Partikelparameter stärker auf das Aerosol auswirken und zu einer falschen Bestimmung des direkten Klimaeffekts der Aerosole führen können.

#### 8.4.3.3 Einfachstreualbedo der Aerosole des LACE 98-Feldexperiments

Aus den Extinktions- und Streukoeffizienten wird nach  $\omega = \frac{b_{sca}}{b_{ext}}$  die Einfachstreualbedo für das gesamte Aerosol berechnet. In Tabelle 8.6 sind die Einfachstreualbedo unter der Annahme verschiedener optischer Eigenschaften für die Kohlenstoff-Sulfat-Mischpartikel aufgeführt. Betrachtet werden neben den „LACE“-Partikeln auch homogene Partikel mit volumen-gemitteltem Brechungsindex und Partikel mit Kern-Mantel-Strukturen.



Tabelle 8.6:

Einfachstreueralbedo für Aerosole des LACE 98-Feldexperiments mit einem Ruß-Brechungsindex von  $m = 1,56-0,47i$ . Als Kohlenstoff-Sulfat-Mischpartikel wird das „C/SO<sub>4</sub>“ nach *Ebert et al.* [2002], die „LACE“-Partikel, „homogene“ Partikel und Partikel mit Kern-Mantel-Strukturen mit unterschiedlichen Ruß-volumina betrachtet.

Kohlenstoff-Sulfat-Mischpartikel	01. Aug. 98	06. Aug. 98	09. Aug. 98	10. Aug. 98	11. Aug. 98 Vormittag	11. Aug. 98 Nachmittag
<b>C/SO<sub>4</sub></b>	0,80	0,80	0,75	0,80	0,73	0,78
<b>LACE 6 %</b>	0,83	0,81	0,79	0,86	0,76	0,80
6 % Homogen	0,83	0,81	0,79	0,85	0,76	0,80
6 % Rußkern	0,83	0,81	0,79	0,85	0,76	0,80
6 % Rußmantel	0,83	0,81	0,79	0,85	0,76	0,80
4 % Homogen	0,84	0,81	0,81	0,88	0,78	0,81
<b>LACE 13 %</b>	0,77	0,80	0,72	0,75	0,70	0,76
13 % Homogen	0,79	0,80	0,74	0,78	0,72	0,77
13 % Rußkern	0,79	0,80	0,75	0,78	0,72	0,77
13 % Rußmantel	0,80	0,80	0,75	0,79	0,76	0,78
20 % Homogen	0,76	0,80	0,70	0,72	0,68	0,75

Auch wenn die optischen Eigenschaften von Kohlenstoff-Sulfat-Mischpartikeln aufgrund unterschiedlicher Mischungszustände erheblich differieren können (bis zu 50 %), so ist bei der Betrachtung des gesamten Aerosols eine Vereinfachung des Mischungszustandes durch ein „homogenes“ Partikel (bei gleichem Rußvolumenanteil) mit einem Fehler von nur ~6 % möglich. Unterschiedliche Rußvolumenanteile der Mischpartikel wirken sich zwar besonders bei den Absorptionskoeffizienten stärker als der Mischungszustand auf die Einfachstreueralbedo des gesamten Aerosols aus, aber auch bei einem Volumenanteil von über 45 % der Mischpartikelgruppe am Aerosol weichen die Einfachstreueralbedo nur um ~10 % voneinander ab. Die Abweichungen sind aufgrund unterschiedlicher Volumenbestimmung des Rußes und unterschiedlicher Mischungszustände (Kern-Mantel-Struktur, „homogenes“ Target, „LACE“-Target) in etwa gleich groß. Das heißt, homogene Partikel beschreiben die Einfachstreueralbedo der Aerosole mit den simulierten „LACE“-Partikeln genauso gut wie Partikel mit Kern-Mantel-Strukturen.

Für den Einfluss des Brechungsindex der Rußkomponente auf die Einfachstreueralbedo des gesamten Aerosols werden das Kohlenstoff-Sulfat-Mischpartikel von *Ebert et al.* [2002] ( $m = 1,53-0,05i$ ) und die beiden „LACE“-Partikel mit unterschiedlichen Brechungsindizes der Rußkomponente betrachtet. Anhand der Kohlenstoff-Sulfat-Mischpartikel von *Ebert et al.* [2002] kann ausschließlich der Einfluss der Rußkomponente auf den Brechungsindex des Aerosols abgeschätzt werden. Für die verschiedenen Probennahmetage des LACE 98-Experiments sind die Einfachstreueralbedo in Tabelle 8.7 aufgeführt. Als Vergleichswerte werden die

entsprechenden Einfachstreueralbedo für Aerosole mit einem Ruß-Brechungsindex von  $m = 1,56-0,47i$  verwendet (siehe Tab. 8.5).

Tabelle 8.7:

Einfachstreueralbedo für Aerosole des LACE 98-Feldexperiments mit den Ruß-Brechungsindizes  $m = 1,75-0,44i$  und  $m = 2,0-1,0i$ . Berücksichtigt werden die Mischpartikel „C/SO<sub>4</sub>“ von *Ebert et al.* [2002], „LACE 13 %“ und „LACE 6 %“.

Brechungsindex der Rußkomponente	Mischpartikel	01. Aug.	06. Aug.	09. Aug.	10. Aug.	11. Aug. Vormittag	11. Aug. Nachmittag
1,75 – 0,44i	C/SO <sub>4</sub>	0,80	0,81	0,76	0,81	0,74	0,79
	LACE 13 %	0,78	0,80	0,73	0,76	0,71	0,77
	LACE 6 %	0,83	0,81	0,80	0,87	0,77	0,81
2,0 – 1,0i	C/SO <sub>4</sub>	0,78	0,78	0,73	0,79	0,71	0,76
	LACE 13 %	0,71	0,77	0,65	0,65	0,63	0,70
	LACE 6 %	0,79	0,78	0,73	0,80	0,72	0,76

Der Brechungsindex der Rußkomponente hat nur einen geringen Einfluss auf die Einfachstreueralbedo der LACE-Aerosole. Während für ein einzelnes Mischpartikel die Einfachstreueralbedo aufgrund unterschiedlicher Ruß-Brechungsindizes bis zu 22 % und für reine Rußpartikel bis zu ~40 % differieren können, führen sie für das gesamte Aerosol nur zu Abweichungen von bis zu 13 %. Die Werte für die Brechungsindizes  $m = 1,56-0,47i$  und  $m = 1,75-0,44i$  weichen sogar nur um ~1 % voneinander ab.

#### 8.4.3.4 Vergleich der Ergebnisse aus der HRSEM-Analyse mit den Resultaten anderer Teilnehmer des LACE 98-Feldexperiments

In diesem Abschnitt werden die aus der HRSEM-Analyse abgeleiteten optischen Aerosoleigenschaften mit den von anderen Teilnehmern des LACE 98-Feldexperiments berechneten Werten verglichen. Extinktions-, Absorptions- und Streukoeffizienten wurden von *Bundke et al.* [2002], *Fiebig et al.* [2002], *Petzold et al.* [2002], *Wandinger et al.* [2002], *Wendisch et al.* [2002], *Wendling et al.* [2002] und *Wex et al.* [2002] aus optischen Messungen berechnet. Die Koeffizienten wurden meist „höhenaufgelöst“ und für einzelne Partikelgrößenbereiche getrennt bestimmt. Exemplarisch sollen hier deshalb Extinktionskoeffizienten von *Bundke et al.* [2002], *Petzold et al.* [2002] und die aus der HRSEM-Analyse abgeleiteten Werte für die Probennahmetage 01., 09. und 10. August verglichen werden (Tab. 8.8). Die von *Bundke et al.* [2002] analysierten Aerosolproben wurden parallel zu denen der HRSEM-Analyse in Falkenberg gesammelt. *Petzold et al.* [2002] arbeiteten hingegen mit Aerosolproben der Flugzeugmessungen. Die zum Vergleich verwendeten Werte beziehen sich dabei ausdrücklich

auf die untere Grenzschicht. Für die HRSEM-Analyse wird der Bereich der Extinktionskoeffizienten für verschiedene Kohlenstoff-Sulfat-Mischpartikel mit den Ruß-Brechungsindizes  $m = 1,56-0,47i$ ,  $1,75-0,44i$  und  $2,0-1,0i$  angegeben.

Tabelle 8.8:

Extinktionskoeffizienten für die Probennahmetage 01., 09. und 10. August 1998. Für die HRSEM-Analyse sind die Extinktionskoeffizienten der Gesamtaerosole für unterschiedliche Kohlenstoff-Sulfat-Mischpartikel und Ruß-Brechungsindizes angegeben.

	01. August	09. August	10. August
HRSEM-Analyse:			
$m = 1,56 - 0,47i$	$33,3 - 34,3 \cdot 10^{-6} [1/m]$	$4,3 - 4,5 \cdot 10^{-6} [1/m]$	$16,5 - 17,9 \cdot 10^{-6} [1/m]$
$m = 1,75 - 0,44i$	$34,3 - 34,6 \cdot 10^{-6} [1/m]$	$4,5 - 4,6 \cdot 10^{-6} [1/m]$	$16,9 - 17,6 \cdot 10^{-6} [1/m]$
$m = 2,0 - 1,0i$	$36,1 - 37,2 \cdot 10^{-6} [1/m]$	$4,8 - 5,1 \cdot 10^{-6} [1/m]$	$17,6 - 19,6 \cdot 10^{-6} [1/m]$
[Bundke et al., 2002]	$53 \cdot 10^{-6} [1/m]$	$59 \cdot 10^{-6} [1/m]$	$21 \cdot 10^{-6} [1/m]$
[Petzold et al., 2002]	$53 \cdot 10^{-6} [1/m]$	$25 \cdot 10^{-6} [1/m]$	$51 \cdot 10^{-6} [1/m]$

Für den 01. August sind die von *Bundke et al.* [2002] und *Petzold et al.* [2002] berechneten Effizienzkoeffizienten identisch, während sie an den beiden anderen Probennahmetagen um etwa den Faktor zwei voneinander abweichen. Die aus der HRSEM-Analyse berechneten Extinktionskoeffizienten sind für alle drei Probennahmetage geringer als die Werte von *Bundke et al.* [2002] und *Petzold et al.* [2002]. Am 01. August sind die aus der HRSEM-Analyse abgeleiteten Werte um bis zu ~30 % geringer. Auch am 10. August sind die berechneten Werte um ca. 25 % niedriger als die Werte von *Bundke et al.* [2002] und um ca. 70 % niedriger als die von *Petzold et al.* [2002], da auch deren Werte um einen Faktor zwei auseinander liegen. Die Werte von *Bundke et al.* [2002] und *Petzold et al.* [2002] weichen auch am 09. August um ~50 % voneinander ab. Die aus der HRSEM-Analyse berechneten Extinktionskoeffizienten sind hingegen um einen Faktor zehn geringer.

Abweichungen der Koeffizienten können aufgrund unterschiedlicher Sammelzeiten, -orte und Sammelbedingungen auftreten. Es werden dadurch Aerosole mit voneinander abweichenden Anzahl-Größenverteilungen und u.U. Partikelzusammensetzungen betrachtet. Die Unsicherheiten in den Koeffizienten aufgrund dieser Unterschiede werden bei den Teilnehmern des LACE 98-Feldexperiments selbst mit bis zu 30 % angegeben. So sind nach *Fiebig et al.* [2002] Fehler in der Größenordnung von 13-25 % aufgrund unterschiedlicher Annahmen für die Brechungsindizes und 20-30 % aufgrund unterschiedlicher Größenverteilungen für den Extinktionskoeffizienten zu berücksichtigen. Für den Extinktionskoeffizienten geben *Wandinger et al.* [2002] einen statistischen Fehler von 10-20 % und *Bundke et al.* [2002] von 30 % an. Mit 4-8 % geben *Fiebig et al.* [2002] deutlich geringere Fehler der Absorptionskoeffizienten an. *Wex et al.* [2002] geben hingegen Unsicherheiten von bis zu 30 % für die

Absorptionskoeffizienten an. *Wendisch et al.* [2002] und *Wex et al.* [2002] geben zudem Abweichungen von 20 % für den Streukoeffizienten an.

Die aus verschiedenen Meßmethoden berechneten Effizienzkoeffizienten weichen stärker als die von verschiedenen Teilnehmern des LACE 98-Feldexperiments jeweils angegebenen Fehler von 30 % ab. Neben unterschiedlichen Sammelorten und -zeiten, die zu unterschiedlichen Aerosolzusammensetzungen und Anzahl-Größenverteilungen führen können, wurden die Aerosole in unterschiedliche Partikelgruppen unterteilt. *Petzold et al.* [2002] teilten z.B. das Aerosol nur in drei Gruppen mit den Brechungsindizes für Silikate, Ruß und Ammoniumsulfat ein. Zudem wurden für die einzelnen Partikelgruppen unterschiedliche Brechungsindizes verwendet (z.B. Rußpartikelgruppe). Dies kann mit ein Grund für die unterschiedlichen Extinktionskoeffizienten sein.

Die Einfachstreualbedo der Aerosole variieren nach *Bundke et al.* [2002] während des gesamten LACE 98-Feldexperiments zwischen 0,68 und 0,93. Die Werte wurden aus Aerosol-Photometer- und Nephelometer-Daten berechnet und weichen für unterschiedliche Auswertungs-Algorithmen um maximal 9 % voneinander ab. Die gemittelte Einfachstreualbedo für das gesamte Experiment beträgt 0,827 (Nephelometer) bzw. 0,825 (Aerosol-Photometer) [*Bundke et al.* 2002]. Die aus der HRSEM-Analyse abgeleiteten Einfachstreualbedo liegen zwischen 0,68 und 0,88 und damit in dem von *Bundke et al.* [2002] angegebenen Wertebereich für das gesamte LACE 98-Feldexperiment. Die aus der HRSEM-Analyse abgeleiteten Werte (Einfachstreualbedo, Extinktionskoeffizienten) sind tendenziell niedriger als die aus optischen Messungen berechneten Werte. So liegen z.B. die Einfachstreualbedo für den 10. August mit 0,78-0,88 (für unterschiedliche Mischpartikel) im Bereich der Einfachstreualbedo von 0,79-0,86 für das Waldbrand-Aerosol an diesem Tag; allerdings sind sie deutlich niedriger als die Werte von 0,908-0,985 für die planetare Grenzschicht von *Petzold et al.* [2002], *Wendling et al.* [2002].

Für die zum Teil deutlich voneinander abweichenden Extinktionskoeffizienten und Einfachstreualbedo der vorliegenden Arbeit zu z.B. *Bundke et al.* [2002], *Petzold et al.* [2002] und *Wendling et al.* [2002] gibt es vielfältige Gründe. Der wohl größte Unterschied besteht im Größenbereich des betrachteten Aerosols. So wurden in dieser Arbeit Partikel mit Durchmessern zwischen 0,1  $\mu\text{m}$  und 2  $\mu\text{m}$  berücksichtigt, während z.B. *Petzold et al.* [2002] Partikel mit Durchmessern zwischen 0,01  $\mu\text{m}$  und 30  $\mu\text{m}$  betrachten. Der kleinere Größenbereich, der bei der HRSEM-Analyse betrachtet wird, ist auf eine Limitierung des Partikeldurchmessers bei der Partikelabscheidung und durch die Analysenmethoden selbst zurückzuführen (Kap. 3.3, 8.1). Da nur ein Ausschnitt des gesamten Aerosols mit der

HRSEM betrachtet werden konnte, sind bei den Berechnungen der Extinktionskoeffizienten geringere Werte zu erwarten gewesen.

Zudem wird bei der HRSEM-Analyse im Gegensatz zu „in-situ“-Messungen [Petzold *et al.*, 2002] nur das trockene Aerosol betrachtet (Kap. 8.1.2). Das heißt, bei der Berechnung der optischen Partikeleigenschaften konnten mögliche Oberflächenfilme aus Wasser, leichtflüchtigen organischen Verbindungen oder Nitraten, kleine Tropfen und Partikel, die sich während der Analyse zersetzen, nicht berücksichtigt werden.

Zusätzlich wurden zur Berechnung der optischen Aerosoleigenschaften unterschiedliche Annahmen zu den optischen Eigenschaften der einzelnen Aerosolpartikel getroffen. Neben der Verwendung unterschiedlicher Brechungsindizes (z.B. der Rußkomponente) stehen sich auch eine Klassifizierung der Aerosole in 10 (Tab. 5.2) bzw. nur 3 Partikelgruppen [Petzold *et al.*, 2002] gegenüber. Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, dass der Bestimmung des Volumengehalts, des internen/externen Mischungszustands und der Brechungsindizes der absorbierenden Partikel (Rußpartikel, Kohlenstoff-Sulfat-Mischpartikel) besondere Bedeutung zukommt.

Für die Berechnung der optischen Eigenschaften von Aerosolen sind die Größenverteilung, der Anteil der absorbierenden Komponenten (Ruß, Ruß-Sulfat-Mischpartikel) und der interne oder externe Mischungszustand der Partikel die wichtigsten zu bestimmenden Parameter. Der Brechungsindex der absorbierenden Komponenten kann einen deutlichen Einfluss auf die optischen Aerosoleigenschaften ausüben. Dabei ist die Bestimmung des Volumenanteils des Rußes in sog. Mischpartikeln (und damit deren Brechungsindizes) wichtiger, als die des Ruß-Brechungsindex selbst. Die Morphologie und der interne Mischungszustand können die optischen Eigenschaften von Partikeln zwar stark beeinflussen, sind aber gegenüber den zuerst genannten Faktoren von untergeordneter Bedeutung.

## 9 Literaturverzeichnis

- Ackerman, A.S., O.B. Toon, D.E. Stevens, A.J. Heymsfiel, V. Ramanathan, and E.J. Welton, Reduction of tropical cloudiness by soot, *Science*, 288, 1042-1047, 2000.
- Ackerman, T.P., and O.B. Toon, Absorption of visible radiation in atmosphere containing mixtures of absorbing and nonabsorbing particles, *Applied Optics*, 20 (20), 3661-3668, 1981.
- Andreae, M.O., Climatic effects of changing atmospheric aerosol levels, in *World Survey of Climatology*, edited by A. Henderson-Sellers, pp. 1620-1623, Elsevier, Amsterdam, 1995.
- Andreae, M.O., R.J. Charlson, F. Bruynseels, H. Storms, R. Van Grieken, and W. Maenhaut, Internal mixture of sea salt, silicates, and excess sulfate in marine aerosol, *Science*, 232, 1620-1623, 1986.
- Ansmann, A., U. Wandinger, A. Wiedensohler, and U. Leiterer, Lindenberg Aerosol Characterization Experiment 1998 (LACE98): Overview, *Journal of Geophysical Research*, 107 (D21), 8129, doi: 10.1029/2000JD000233, 2002.
- Batten, C.E., Spectral optical constants of soot from polarized angular reflectance measurements, *Applied Optics*, 24, 1193-1199, 1985.
- Bergstrom, R., P.B. Russel, and P. Hignett, Wavelength dependence of the absorption of black carbon particles: Predictions and results from the TARFOX experiment and implications for the aerosol single scattering albedo, *Journal of the Atmospheric Science*, 59, 567-577, 2002.
- Bohren, C.F., and D.R. Huffman, *Absorption and scattering of light by small particles*, 530 pp., John Wiley & Sons, New York, 1983.
- Brasil, A.M., T.L. Farias, and M.G. Carvalho, A recipe for image characterization of fractal-like aggregates, *Journal of Aerosol Science*, 30, 1379-1389, 1999.
- Bruce, C.W., T.F. Stromberg, K.P. Gurton, and J.B. Mozer, Trans-spectral absorption and scattering of electromagnetic radiation by diesel soot, *Applied Optics*, 30 (12), 1537-1546, 1991.
- Bundke, U., G. Hänel, H. Horvath, W. Kaller, S. Seidl, H. Wex, A. Wiedensohler, M. Wiegner, and V. Freudenthaler, Aerosol optical properties during the Lindenberg Aerosol Characterization Experiment (LACE 98), *Journal of Geophysical Research*, 107 (D21), 8123, doi:10.1029/2000JD000188, 2002.
- Busch, B., K. Kandler, S. L., and C. Neusüß, Hygroscopic properties and water soluble fraction of atmospheric particles in the diameter range from 50 nm to 3.8 µm during LACE 98, *Journal of Geophysical Research*, 107, 10.1029/2000JD000228, 2002.
- Buseck, P.R., and M. Posfai, Airborne minerals and related aerosol particles: Effects on climate and the environment, *PNAS online*; [www.pnas.org/cgi/content/full/96/7/3372](http://www.pnas.org/cgi/content/full/96/7/3372), 96 (7), 3372-3379, 1999.
- Chabas, A., and R.A. Lefevre, Chemistry and microscopy of atmospheric particulates at Delos (Cyclades-Greece), *Atmospheric Environment*, 34, 225-238, 2000.
- Charlson, R.J., S.E. Schwartz, J.M. Hales, R.D. Cess, J.A. Coakley, J.E. Hansen, and D.J. Hofmann, Climate forcing by anthropogenic aerosols, *Science*, 255, 423-430, 1992.
- Chuang, C.C., J.E. Penner, K.E. Taylor, A.S. Grossman, and J.J. Walton, An assessment of the radiative effects of anthropogenic sulfate, *Journal of Geophysical Research*, 102 (D3), 3761-3778, 1997.
- Chýlek, P., G.B. Lesins, G. Videen, J.G.D. Wong, R.G. Pinnick, D. Ngo, and J.D. Klett, Black carbon and absorption of solar radiation by clouds, *Journal of Geophysical Research*, 101 (D18), 23,365-23,371, 1996.
- Chýlek, P., V. Ramaswamy, and R.J. Cheng, Effect of graphitic carbon on the albedo of clouds, *Journal of the Atmospheric Sciences*, 41 (21), 3076-3084, 1984.

- Chýlek, P., V. Srivastava, R.G. Pinnick, and R.T. Wang, Scattering of electromagnetic waves by composite spherical particles: experiment and effective medium approximations, *Applied Optics*, 27 (12), 2396-2404, 1988.
- Chýlek, P., G. Videen, D.J.W. Geldart, F.S. Dobbie, and H.C.W. Tso, Effective medium approximations for heterogeneous particles, in *Light scattering by nonspherical particles*, edited by M.I. Mishchenko, J.W. Hovenier, and L.D. Travis, pp. 273-308, Academic Press, San Diego, 2000.
- Chýlek, P., G. Videen, D. Ngo, G. Pinnick, and J.D. Klett, Effect of black carbon on the optical properties and climate forcing of sulfate aerosol, *Journal of Geophysical Research*, 100 (D8), 16,325-16,332, 1995.
- Chýlek, P., and J. Wong, Effect of absorbing aerosols on global radiation budget, *Geophysical Research Letters*, 22 (8), 929-931, 1995.
- Clarke, A.D., N.C. Ahlquist, and D.S. Covert, The Pacific marine aerosol: Evidence for natural acid sulfates, *Journal of Geophysical Research*, 92, 4179-4190, 1987.
- Colbeck, I., B. Atkinson, and Y. Johar, The morphology and optical properties of soot produced by different fuels, *J. Aerosol Sci.*, 28 (5), 715-723, 1997.
- Corbet, and Fischbeck, Emissions from ships, *Science*, 278, 823-824, 1997.
- d'Almeida, G.A., P. Koepke, and E.P. Shettle, *Atmospheric aerosols: Global climatology and radiative characteristics*, Deepak Publishing, Hampton, Virginia, USA, 1991.
- Dalzell, W.H., and A.F. Sarofim, Optical constants of soot and their applications to heat flux calculations, *J. Heat Transf.*, 91, 100-104, 1969.
- Debye, P., Der Lichtdruck auf Kugeln von beliebigem Material, *Ann. Phys.*, 30, 57-136, 1909.
- Draine, B.T., The discrete-dipole approximation and its application to interstellar graphite grains, *The Astrophysical Journal*, 33, 848-872, 1988.
- Draine, B.T., bhmie, <http://atol.ucsd.edu/~pflatau/scatlib>, 1990.
- Draine, B.T., The discrete-dipole approximation for light scattering by irregular targets, in *Light scattering by nonspherical particles*, edited by M.I. Mishchenko, J.W. Hovenier, and L.D. Travis, pp. 690, Academic Press, San Diego, 2000.
- Draine, B.T., and P.J. Flatau, Discrete-dipole approximation for scattering calculations, *J. Opt. Soc. Am.*, A 11 (4), 1491-1499, 1994.
- Draine, B.T., and P.J. Flatau, DDSCAT, <http://www.astro.princeton.edu/~draine>, 1998.
- Draine, B.T., and J. Goodman, Beyond clausius-mossotti: Wave propagation on a polarizable point lattice and the discrete dipole approximation, *Astrophysical Journal*, 405, 685-697, 1993.
- Dubovik, O., B.N. Holben, Y.J. Kaufmann, M. Yamasoe, A. Smirnov, D. Tanré, and I. Slutsker, Single-scattering albedo of smoke retrieved from the sky radiance and solar transmittance from ground, *Journal of Geophysical Research*, 103 (D24), 31,903-31,923, 1998.
- Dubovik, O., B.N. Holben, T. Lapyonok, A. Sinyuk, M.I. Mishchenko, P. Yang, and I. Slutsker, Non-spherical aerosol retrieval method employing light scattering by spheroids, *Geophysical Research Letters*, 29 (10), 10.1029/2001GL014506, 2002.
- Dye, A.L., M.M. Rhead, and C.J. Trier, The quantitative morphology of roadside and background urban aerosol in Plymouth, UK, *Atmospheric Environment*, 34, 3139-3148, 2000.
- Ebert, M., Chemische Charakterisierung mariner und kontinentaler Aerosolpartikel mit Hilfe der Totalreflexions-Röntgenfluoreszenzanalyse und der hochauflösenden Raster-elektronenmikroskopie, TU Darmstadt, Darmstadt, 2000.
- Ebert, M., S. Weinbruch, P. Hoffmann, and H.M. Ortner, Chemical Characterization of North Sea Aerosol Particles, *Journal of Aerosol Science*, 31 (5), 613-632, 2000.
- Ebert, M., S. Weinbruch, A. Rausch, G. Gorzawski, G. Helas, P. Hofmann, and H. Wex, The complex refractive index of aerosols during LACE 98 as derived from the analysis of individual particles, *J. Geophys. Res.*, 107, 10.1029/2000JD000195, 2002.

- Erlick, C., J.E. Frederick, V.K. Saxena, and B.N. Wenny, Atmospheric transmission in the ultraviolet and visible: Aerosols in cloudy atmospheres, *Journal of Geophysical Research*, 103 (D24), 31,541-31,556, 1998.
- Farafonov, V.G., N.V. Voshchinnikov, and V.V. Somsikov, Light scattering by a core-mantle spheroidal particle, *Applied Optics*, 35, 5412-5426, 1996.
- Fassi-Fihri, A., K. Suhre, and R. Rosset, Internal and external mixing in atmospheric aerosols by coagulation: Impact on the optical and hygroscopic properties of the sulphate-soot system, *Atmospheric Environment*, 31 (10), 1393-1402, 1997.
- Fiebig, M., A. Petzold, U. Wandinger, M. Wendisch, C. Kiemle, A. Stifter, M. Ebert, T. Rother, and U. Leiterer, Optical closure for an aerosol column: Method, accuracy, and inferable properties applied to a biomass-burning aerosol and its radiative forcing, *Journal of Geophysical Research*, 107 (D21), 8130, doi: 10.1029/2000JD000192, 2002.
- Flatau, P.J., K.A. Fuller, and D.W. Mackowski, Scattering by two spheres in contact: comparison between discrete-dipole approximation and modal analysis, *Applied Optics*, 32 (18), 3302-3305, 1993.
- Forster, C., et al., Transport of boreal forest fire emissions from Canada to Europe, *Journal of Geophysical Research*, 106, 22,887-22,906, 2001.
- Fuller, K.A., W.C. Malm, and S.M. Kreidenweis, Effects of mixing on extinction by carbonaceous particles, *Journal of Geophysical Research*, 104 (D13), 15,941-15,954, 1999.
- Goldstein, J.I., *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis*, Plenum Press, New York, 1994.
- Goodman, J.J., B.T. Draine, and P.J. Flatau, Application of fast-Fourier-transform techniques to the discrete-dipole approximation, *Optics Letters*, 16 (15), 1198-1200, 1991.
- Hafner, C., *The generalized multipole technique for computational electromagnetics*, Artech House, Boston, 1990.
- Hage, J.I., and J.M. Greenberg, A model for the optical properties of porous grains, *The Astrophysical Journal*, 361, 251-259, 1990.
- Hänel, G., Radiation budget of the boundary layer: Part II, simultaneous measurement of the mean solar volume absorption and extinction coefficients of particles, *Contr. Atmos. Phys.*, 60, 241-247, 1987.
- Hansen, J., M. Sato, and R. Ruedy, Radiative forcing and climate response, *Journal of Geophysical Research*, 102 (D6), 6831-6864, 1997.
- Harrison, R.M., and R. Van Grieken, *Atmospheric particles*, 609 pp., John Wiley & Sons, Chichester, 1998.
- Hartung, J., *Statistik: Lehr- und Handbuch der angewandten Statistik*, 975 pp., R. Oldenbourg Verlag GmbH, München, 1991.
- Haywood, J., and O. Boucher, Estimates of the direct and indirect radiative forcing due to tropospheric aerosols: A review, *Reviews of Geophysics*, 38 (4), 513-543, 2000.
- Haywood, J.M., and K.P. Shine, The effect of anthropogenic sulfate and soot aerosol on the clear sky planetary radiation budget, *Geophysical Research Letters*, 22 (5), 603-606, 1995.
- He, S., and G.R. Carmichael, Sensitivity of photolysis rates and ozone production in the troposphere to aerosol properties, *Journal of Geophysical Research*, 104 (D21), 26,307-26,324, 1999.
- Heinzenberg, J., K. Okada, and B.P. Luo, Distribution of optical properties among submicrometer particles of given electrical mobilities, *Journal of Geophysical Research*, 107 (D11), 10.1029/2001JD000372, 2002.
- Hess, M., P. Koepke, and I. Schult, Optical properties of aerosols and clouds: The software package OPAC, *Bull. Am. Meteorol. Soc.*, 79, 831-844, 1998.
- Hildemann, L.M., D.B. Klinedinst, G.A. Klouda, and L.A. Currie, Sources of urban contemporary carbon aerosol, *Environ. Sci. Technol.*, 28 (9), 1565-1576, 1994.



- Hitzenberger, R., S.G. Jennings, S.M. Larson, A. Dillner, H. Cachier, Z. Galambos, A. Rouc, and T.G. Spain, Intercomparison of measurement methods for black carbon aerosols, *Atmospheric Environment*, 33, 2823-2833, 1999.
- Horvath, H., Atmospheric light absorption-a review, *Atmospheric Environment*, 27A (3), 293-317, 1993.
- Horvath, H., Spectral extinction coefficients of rural aerosol in southern Italy - a case study of cause and effect of variability of atmospheric aerosol, *J. Aerosol Sci.*, 27 (3), 437-453, 1996.
- Horvath, H., Influence of atmospheric aerosols upon the global radiation balance, in *Atmospheric Particles*, edited by R.M. Harrison, and R. Van Grieken, pp. 543-596, John Wiley & Sons, Chichester, 1998.
- Houghton, J.T., Y. Ding, D.J. Griggs, M. Noguer, P.J. van der Linden, X. Dai, K. Maskell, and C.A. Johnson, Climate change 2001: The scientific basis, edited by I.P.o.C.C. 2001, pp. 881, Cambridge University Press, Cambridge, 2001.
- Huang, P., B.J. Turpin, M.J. Pihlo, D.B. Kittelson, and P.H. McMurry, Effects of water condensation and evaporation on diesel chain-agglomerate morphology, *Journal of Aerosol Science*, 25 (447-459), 1994a.
- Huang, P.-F., and B. Turpin, Reduction of sampling and analytical errors for electron microscopic analysis of atmospheric aerosols, *Atmospheric Environment*, 30 (24), 4137-4148, 1996.
- Huang, X., I. Olmez, N.K. Aras, and G.E. Gordon, Emissions of trace elements from motor vehicles: Potential marker elements and source composition profile, *Atmospheric Environment*, 28 (8), 1385-1391, 1994b.
- Iaquinta, J., H. Isaka, and P. Personne, Scattering phase function of bullet rosette ice crystals, *Journal of the Atmospheric Science*, 52 (9), 1401-1413, 1995.
- Iskander, M.F., H.Y. Chen, and J.E. Penner, Resonance optical absorption by fractal agglomerates of smoke aerosols, *Atmospheric Environment*, 25A (11), 2563-2569, 1991.
- Jackson, J.D., *Klassische Elektrodynamik*, Gruyter, 2002.
- Jacobson, M.Z., A physical-based treatment of elemental carbon optics: Implications for global direct forcing of aerosols, *Geophysical Research Letters*, 27 (2), 217-220, 2000.
- Jacobson, M.Z., Global direct radiative forcing due to multicomponent anthropogenic and natural aerosols, *Journal of Geophysical Research*, 106 (D2), 1551-1568, 2001a.
- Jacobson, M.Z., Strong radiative heating due to the mixing state of black carbon in atmospheric aerosols, *Nature*, 409, 695-697, 2001b.
- Jaenicke, R., Properties of atmospheric aerosols, in *Meteorology, Subvol. b. Physical and chemical properties of the air*, pp. 417, Springer, Berlin, 1988.
- Jambers, W., L. De Brock, and R. Van Grieken, Recent advances in the analysis of individual environmental particles, A review, *Analyst*, 120, 681-692, 1995.
- Joseph, C.L., bhcoat; <http://atol.ucsd.edu/~pflatau/scatlib/scatlib.htm>, 1992.
- Katrinak, K.A., P. Rez, and P.R. Busek, Structural variations in individual carbonaceous particles from an urban aerosol, *Environ. Sci. Technol.*, 26 (10), 1967-1976, 1992.
- Katrinak, K.A., P. Rez, P.R. Perkes, and P.R. Busek, Fractal geometry of carbonaceous aggregates from an urban aerosol, *Environ. Sci. Technol.*, 27 (3), 539-547, 1993.
- Kerker, M., *The scattering of light and other electromagnetic radiation*, Academic Press, San Diego, 1969.
- Key, J.R., P. Yang, B.A. Baum, and S.L. Nasiri, Parameterization of shortwave ice cloud optical properties for various particle habits, *Journal of Geophysical Research*, 107 (D13), AAC 7-1 - AAC 7-10, 2002.
- Kiehl, J.T., and B.P. Briegleb, The relative roles of sulfate aerosols and greenhouse gases in climate forcing, *Science*, 260, 311-314, 1993.
- Kimura, H., and I. Mann, Radiation pressure cross section for fluffy aggregates, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 60 (3), 425-438, 1998.

- Kirkevåg, A., T. Iversen, and A. Dahlback, On radiation effects of black carbon and sulphate aerosols, *Atmospheric Environment*, 33, 2621-2635, 1999.
- Koepke, P., and M. Hess, Scattering functions of tropospheric aerosols: the effects of nonspherical particles, *Applied Optics*, 27 (12), 2422-2430, 1988.
- Kristjánsson, J.E., Studies of the aerosol indirect effect from sulfate and black carbon aerosol, *Journal of Geophysical Research*, 107 (D15), AAC 1-1 - AAC1-19, 2002.
- Laitinen, H., and K. Lumme, T-matrix method for general star-shaped particles: First results, *J. Quant. Spectros. Radiat. Transfer*, 60, 325-334, 1998.
- Lesins, G., P. Chylek, and U. Lohmann, A study of internal and external mixing scenarios and its effects on aerosol optical properties and direct radiative forcing, *Journal of Geophysical Research*, 107 (D10), AAC 5-1 AAC5-11, 2002.
- Li, J., M. Pósfai, P.V. Hobbs, and P.R. Buseck, Individual aerosol particles from biomass burning in southern Africa: 2. Compositions and aging of inorganic particles, *Journal of Geophysical Research*, 2003.
- Liao, H., and J.H. Seinfeld, Effects of clouds on direct aerosol radiative forcing of climate, *Journal of Geophysical Research*, 103 (D4), 3781-3788, 1998.
- Liao, H., Y.L. Yung, and J.H. Seinfeld, Effects of aerosols on tropospheric photolysis rates in clear and cloudy atmospheres, *Journal of Geophysical Research*, 104 (D19), 23,697-23,707, 1999.
- Liu, X., P. van Espen, F. Adams, J. Cafmeyer, and W. Maenhaut, Biomass burning in Southern Africa: Individual particle characterization of atmospheric aerosols and savanna fire samples, *J. Atmos. Chem.*, 36, 135-155, 2000.
- Love, A.E.H., The scattering of electric waves by a dielectric sphere, *Proc. London Math. Soc.*, 30, 703-705, 1899.
- Mackowski, D.W., and M.I. Mishchenko, Calculations of the T matrix and the scattering matrix for ensembles of spheres, *J. Opt. Soc. Am.*, A13, 2266-2278, 1996.
- Mamane, Y., Characterization of large particles at a rural site in the eastern united states: mass distribution and individual particle analysis, *Atmospheric Environment*, 19 (4), 611-622, 1985.
- Mamane, Y., R. Willis, and T. Conner, Evaluation of computer-controlled scanning electron microscopy applied to an ambient urban aerosol sample, *Aerosol Science and Technology*, 34, 97-107, 2001.
- Markel, V.A., and V.M. Shalaev, Absorption of light by soot particles in micro-droplets of water, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 63, 321-339, 1999.
- Marley, N.A., J.S. Gaffney, J.B. Baird, C.A. Blazer, P.J. Drayton, and J.E. Frederick, An empirical method for the determination of the complex refractive index of size-fractionated atmospheric aerosols for radiative transfer calculations, *Aerosol Science and Technology*, 34, 535-549, 2001.
- Martins, J.V., P. Artaxo, C. Liousse, J.S. Reid, P.V. Hobbs, and Y.J. Kaufman, Effects of black carbon content, particle size, and mixing on light absorption by aerosols from biomass burning in Brazil, *Journal of Geophysical Research*, 103 (D4), 32,041-32,050, 1998a.
- Martins, J.V., P.V. Hobbs, R.E. Weiss, and P. Artaxo, Sphericity and morphology of smoke particles from biomass burning in Brazil, *Journal of Geophysical Research*, 103 (D24), 32,051-32,057, 1998b.
- Mavrocordatos, D., R. Kaegi, and V. Schmatloch, Fractal analysis of wood combustion aggregates by contact mode atomic force microscopy, *Atmospheric Environment*, 36, 5653-5660, 2002.
- McInnes, L., D. Covert, and B. Baker, The number of sea-salt, sulfate, and carbonaceous particles in the marine atmosphere: EM measurements consistent with the ambient size distribution, *Tellus*, 49B, 300-313, 1997.

- Mie, G., Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen, *Ann. Phys.*, 25, 377-445, 1908.
- Mishchenko, M.I., Light scattering by size-shape distributions of randomly oriented axially symmetric particles of a size comparable to a wavelength, *Applied Optics*, 32 (24), 4652-4666, 1993.
- Mishchenko, M.I., <http://urania.astro.spbu.ru/DOP/2-MODS/INTROD>, 2003.
- Mishchenko, M.I., J.W. Hovenier, and L.D. Travis, *Light scattering by nonspherical particles*, 690 pp., Academic Press, San Diego, 2000.
- Mishchenko, M.I., A.A. Lacis, B.E. Carlson, and L.D. Travis, Nonsphericity of dust-like tropospheric aerosols: implications for aerosol remote sensing and climate modelling, *Geophysical Research Letters*, 22 (9), 1077-1080, 1995.
- Mishchenko, M.I., and L.D. Travis, Light scattering by polydispersions of randomly oriented spheroids with sizes comparable to wavelengths of observation, *Applied Optics*, 33 (30), 7206-7225, 1994.
- Mishchenko, M.I., and L.D. Travis, Capabilities and limitations of a current FORTRAN implementation of the T-matrix method for randomly oriented, rotationally symmetric scatterers, *J. Quant. Spectros. Radiat. Transfer*, 60, 309-324, 1998.
- Mishchenko, M.I., and L.D. Travis, Maxwell's equations, electromagnetic waves, and stokes parameters, in *Exploring the atmosphere by remote sensing techniques*, edited by R. Guzzi, pp. 77-127, Springer-Verlag, Berlin, 2003.
- Mishchenko, M.I., L.D. Travis, L.D. Kahn, and R.A. West, Modeling phase functions for dustlike tropospheric aerosols using a shape mixture of randomly oriented polydisperse spheroids, *Journal of Geophysical Research*, 102, 16,831-16,847, 1997.
- Mishchenko, M.I., L.D. Travis, and A. Macke, Scattering of light by polydisperse, randomly oriented, finite circular cylinders, *Applied Optics*, 35 (24), 4927-4940, 1996.
- Morgan, M.A., and K.K. Mei, Finite-element computation of scattering by inhomogeneous penetrable bodies of revolution, *IEEE Trans. Antennas Propag.*, 27, 202-214, 1979.
- Murphy, D.M., J.R. Anderson, P.K. Quinn, M. McInnes, F.J. Brechtel, S.M. Kreidenweis, A.M. Middlebrook, M. Posfai, D.S. Thomson, and P.R. Buseck, Influence of sea-salt on aerosol radiative properties in the Southern Ocean marine boundary layer, *Nature*, 392, 62-65, 1998.
- Myhre, G., F. Stordal, K. Restadt, and I.S.A. Isaksen, Estimation of the radiative forcing due to sulfate and soot aerosols, *Tellus*, 50B, 463-477, 1998.
- Neusüß, C., H. Wex, W. Birmili, A. Wiedensohler, C. Kozlar, B. Busch, E. Brüggemann, T. Gnauk, M. Ebert, and D.S. Cover, Characterisation and parameterization of atmospheric particle number-, mass-, and chemical-size distribution in central Europe during LACE 98 and MINT, *Journal of Geophysical Research*, 107 (D21), 8127, doi: 10.1029/2001JD000514, 2002.
- Oguchi, T., Scattering properties of oblate raindrops and cross polarization of radio waves due to rain: Calculations at 19.3 and 34.8 GHz, *J. Radio Res. Lab. Jpn.*, 20, 79-118, 1973.
- Okada, K., M. Ikegami, Y. Zaizen, Y. Makino, J.B. Jensen, and J.L. Gras, The mixture state of individual aerosol particles in the 1997 Indonesian haze episode, *J. Aerosol Sci.*, 32, 1269-1279, 2001.
- Ouimette, J.R., and R.C. Flagan, The extinction coefficient of multi component aerosols, *Atmospheric Environment*, 16, 2405-2419, 1982.
- Parungo, F., B. Kopcewicz, C. Nagamoto, R. Schnell, P. Sheridan, C. Zhu, and J. Harris, Aerosol particles in the Kuwait oil fire plumes: Their morphology, size distribution, chemical composition, transport, and potential effect on climate, *Journal of Geophysical Research*, 97 (D14), 15,867-15,882, 1992.
- Peterson, B., and S. Ström, T matrix for electromagnetic scattering from an arbitrary number of scatterers and representation of  $E(3)^*$ , *Physical Reviews*, D8, 3661-3678, 1973.

- Peterson, B., and S. Ström, T-matrix formulation of electromagnetic scattering from multilayer scatterers, *Physical Reviews*, *D10*, 2670-2684, 1974.
- Petzold, A., M. Fiebig, H. Flentje, A. Keil, U. Leiterer, F. Schröder, A. Stifter, M. Wendisch, and P. Wendling, Vertical variability of aerosol properties observed at a continental site during the Lindenberg Aerosol Characterization Experiment (LACE 98), *Journal of Geophysical Research*, *107* (D21), 8128, doi: 10.1029/2001JD001043, 2002.
- Pilinis, C., and X. Li, Particle shape and internal inhomogeneity effects on the optical properties of tropospheric aerosols of relevance to climate forcing, *Journal of Geophysical Research*, *103* (D4), 3789-3800, 1998.
- Pilinis, C., S.N. Pandis, and J.H. Seinfeld, Sensitivity of direct climate forcing by atmospheric aerosols to aerosol size and composition, *Journal of Geophysical Research*, *100* (D9), 18,739-18,754, 1995.
- Piller, N.B., and O.J.F. Martin, Extension of the generalized multipole technique to three-dimensional anisotropic scatterers, *Opt. Lett.*, *23*, 579-581, 1998.
- Pluchino, A.B., S.S. Goldberg, J.M. Dowling, D.M. Roessler, and F.R. Faxvog, The optical properties of agglomerated acetylene smoke particles at 0.5145 $\mu$ m and at 10.6 $\mu$ m wavelength, *J. Opt. Soc. Am.*, *70*, 230-235, 1980.
- Pósfai, M., J.R. Anderson, P.R. Buseck, T.W. Shattuck, and N.W. Tindale, Constituents of a remote pacific marine aerosol: a TEM study, *Atmospheric Environment*, *28* (10), 1747-1756, 1994.
- Pósfai, M., J.R. Anderson, P.R. Buseck, and H. Sievering, Compositional variations of sea-salt-mode aerosol particles from the North Atlantic, *Journal of Geophysical Research*, *100* (D11), 23,063-23,074, 1995.
- Pósfai, M., J.R. Anderson, P.R. Buseck, and H. Sievering, Soot and sulfate aerosol particles in the remote marine troposphere, *Journal of Geophysical Research*, *104* (D17), 21,685-21,693, 1999.
- Pósfai, M., R. Simonics, J. Li, P.V. Hobbs, and P.R. Buseck, Individual aerosol particles from biomass burning in south Africa: 1. Compositions and size distributions of carbonaceous particles, *Journal of Geophysical Research*, 2003.
- Post, J.E., and P.R. Buseck, Characterization of individual particles in the phoenix urban aerosol using electron-beam instruments, *Environ. Sci. Technol.*, *18*, 35-42, 1984.
- Purcell, E.M., and C.R. Pennypacker, Scattering and Absorption of Light by Nonspherical Dielectric Grains, *The Astrophysical Journal*, *186*, 705-714, 1973.
- Redemann, J., P.B. Russell, and P. Hamill, Dependence of aerosol light absorption on ambient relative humidity for sulfate aerosols with black carbon cores, *Journal of Geophysical Research*, *106* (D21), 27,485-27,495, 2001.
- Reid, J.S., and P.V. Hobbs, Physical and optical properties of young smoke from individual biomass fires in Brazil, *Journal of Geophysical Research*, *103* (D24), 32,013-32,030, 1998.
- Reimer, L., *Scanning Electron Microscopy - Physics of Image Formation and Microanalysis*, 527 pp., Springer Verlag, Berlin, 1998.
- Roessler, D.M., F.R. Faxvog, R. Stevenson, and G.W. Smith, Optical properties and morphology of particulate carbon: Variation with air/fuel ratio, in *Particulate Carbon: Formation During Combustion*, edited by D.C. Siegl, and G.W. Smith, pp. 57-84, Plenum Press, New York, 1981.
- Satheesh, S.K., and V. Ramanathan, Large differences in tropical aerosol forcing at the top of the atmosphere and Earth's surface, *Nature*, *405*, 60-63, 2000.
- Schröder, F., M. Kärcher, M. Fiebig, and A. Petzold, Aerosol states in the free troposphere at northern Latitudes, *Journal of Geophysical Research*, *107*, 10.1029/2000JD000194, 2002.

- Schult, I., J. Feichter, and W.F. Cooke, Effect of black carbon and sulfate aerosols on the Global Radiation Budget, *Journal of Geophysical Research*, 102 (D25), 30,107-30,117, 1997.
- Schulz, F.M., K. Stamnes, and J.J. Stamnes, Scattering of electromagnetic waves by spheroidal particles: A novel approach exploiting the T matrix computed in spheroidal coordinates, *Applied Optics*, 37, 7875-7896, 1998.
- Seinfeld, J.H., and S.N. Pandis, *Atmospheric chemistry and physics*, 1326 pp., John Wiley & Sons, Inc., New York, 1998.
- Sheridan, P.J., R.C. Schnell, J.D. Kahl, J.F. Boatman, and D.M. Garvey, Microanalysis of the aerosol collected over South-Central New Mexico during the alive field experiment, May-December 1989, *Atmospheric Environment*, 27A (8), 1169-1183, 1993.
- Silvester, P.P., and R.L. Ferrari, *Finite elements for electrical engineers*, Cambridge Univ. Press, New York, 1996.
- Skillas, G., S. Künzel, H. Burtscher, U. Baltensberger, and K. Siegmann, High fractale-like dimension of diesel soot agglomerates, *J. Aerosol Sci.*, 29 (4), 411-419, 1998.
- Sokolik, I.N., and O.B. Toon, Incorporation of mineralogical composition into models of the radiative properties of mineral aerosol from UV to IR wavelength, *Journal of Geophysical Research*, 104 (9423-9444), 1999.
- Taflov, A., *Computational electrodynamics: The finite-difference time-domain method*, Artech House, Boston, 1995.
- Taflov, A., *Advances in computational electrodynamics: The finite-difference time-domain method*, Artech House, Boston, 1998.
- Tang, I.N., Chemical and size effects of hygroscopic aerosols on light scattering coefficients, *Journal of Geophysical research*, 101 (D14), 19,245-19,250, 1996.
- Tang, I.N., Thermodynamic and optical properties of mixed-salt aerosols of atmospheric importance, *Journal of geophysical Research*, 102 (D2), 1883-1893, 1997.
- Tang, I.N., and H.R. Munkelwitz, Water activities, densities, and refractive indices of aqueous sulfates and sodium nitrate droplets of atmospheric importance, *Journal of Geophysical Research*, 99 (D9), 18,801-18,808, 1994.
- Taylor, K.E., and J.E. Penner, Response of the climate system to atmospheric aerosols and greenhouse gases, *Nature*, 369, 734-737, 1994.
- Temesi, D., A. Molná, E. Mészáros, and T. Feczko, Seasonal and diurnal variation in the size distribution of fine carbonaceous particles over rural Hungary, *Atmospheric Environment*, 37, 139-146, 2003.
- Tensé, M., J.P. Chevalier, and R. Jullien, On the measurement of the fractal dimension of aggregated particles by electron microscopy: Experimental method, corrections and comparison with numerical models, *Journal de Physique*, 47, 1989-1998, 1986.
- Trimborn, A., K.-P. Hinz, and B. Spengler, On-line analysis of atmospheric particles with a transportable laser mass spectrometer during LACE 98, *Journal of Geophysical Research*, 107, 10.1029/2001JD000590, 2002.
- Van de Hulst, H.C., *Light scattering by small particles*, 420 pp., Dover Publications, 1982.
- Van Malderen, H., C. Rojas, and R. Van Grieken, Characterization of individual giant aerosol particles above the North Sea, *Environ. Sci. Technol.*, 26 (4), 750-756, 1992.
- Vincent, J.H., *Aerosol science for industrial hygienists*, Pergamon, New York, 1995.
- Voshchinnikov, N.V., and V.G. Farafonov, Optical properties of spheroidal particles, *Astrophys. Space Sci.*, 204, 19-86, 1993.
- Wandinger, U., D. Müller, C. Böckmann, D. Althausen, V. Matthias, J. Bösenberg, V. Weiß, M. Fiebig, M. Wendisch, A. Stohl, and A. Ansmann, Optical and microphysical characterization of biomass-burning and industrial-pollution aerosols from multiwavelength lidar and aircraft measurements, *Journal of Geophysical Research*, 107 (D21), 8125, doi: 10.1029/2000JD000202, 2002.

- Waterman, P.C., Symmetry, unitarity, and geometry in electromagnetic scattering, *Physical Reviews*, D3, 825-839, 1971.
- Waterman, P.C., Matrix methods in potential theory and electromagnetic scattering, *J. Appl. Phys.*, 50, 4550-4566, 1979.
- Weber, S., Bestimmung von Eisen und Identifizierung von Eisenverbindungen in partikulären Aerosolen, TH Darmstadt, Darmstadt, 1997.
- Weinbruch, S., P. van Aken, M. Ebert, Y. Thomassen, A. Skogstad, V.P. Chashchin, and A. Nikonov, The heterogeneous composition of working place aerosols in a nickel refinery: a transmission and scanning electron microscopy study, *J. Environ. Monit.*, 4, 344-350, 2002.
- Wendisch, M., A. Keil, D. Müller, U. Wandinger, P. Wendling, A. Stifter, A. Petzold, M. Fiebig, M. Wiegner, V. Freudenthaler, W. Armbruster, W. von Hoyningen-Huene, and U. Leiterer, Aerosol-radiation interaction in the cloudless atmosphere during LACE 98, *Journal of Geophysical Research*, 107 (D21), 8124, doi: 10.1029/2000JD000226, 2002.
- Wendling, P., A. Stifter, B. Mayer, M. Fiebig, C. Kiemle, H. Flentje, M. Wendisch, W. Armbruster, U. Leiterer, W. von Hoyningen-Huene, and A. Petzold, Aerosol-radiation interaction in the cloudless atmosphere during LACE 98 2. Aerosol-induced solar irradiance changes determined from airborne pyranometer measurements and calculations, *Journal of Geophysical Research*, 107 (D21), 8131, doi: 10.1029/2000JD00288, 2002.
- Wentzel, M., Charakterisierung von Aerosolen aus dem südafrikanischen Township Soweto, TU Darmstadt, Darmstadt, 2000.
- Wentzel, M., H. Gorzawski, K.-H. Naumann, H. Saathoff, and S. Weinbruch, Transmission electron microscopical and aerosol dynamical characterization of soot, *Journal of Aerosol Science*, 34, 1347-1370, 2003.
- West, R.A., Optical properties of aggregate particles whose outer diameter is comparable to the wavelength, *Applied Optics*, 30 (36), 5316-5324, 1991.
- Wex, H., C. Neusüß, M. Wendisch, F. Stratmann, C. Koziar, A. Keil, and A. Wiedensohler, Particle scattering, backscattering, and absorption coefficients: An in situ closure and sensitivity study, *Journal of Geophysical Research*, 107 (D21), 8122, doi:10.1029/2000JD000234, 2002.
- Williams, D.B., and C.B. Carter, *Transmission electron microscopy: A textbook for materials science*, Plenum Press, New York, 1996.
- Wittmaack, K., N. Menzel, H. Wehnes, and U. Heinzmann, Phase separation and regrowth of aerosol matter collected after size fractionation in an impactor, *Atmospheric Environment*, 36, 5877-5886, 2002.
- Wriedt, T., and A. Doicu, Formulations of the extended boundary condition method for three-dimensional scattering using the method of discrete sources, *J. Mod. Opt.*, 45, 119-213, 1998.
- Xhoffer, C., P. Bernard, R. Van Grieken, and L. Van der Auwera, Chemical characterization and source apportionment of individual aerosol particles over the North Sea and the English Channel using multivariate techniques, *Environ. Sci. Technol.*, 25, 1470-1478, 1991.
- Xhoffer, C., L. Wouters, P. Artaxo, A. Van Put, and R. Van Grieken, Characterization of individual environmental particles by beam techniques, in *Environmental Particles*, edited by J. Huffle, and H.P. von Leeuwen, pp. 107-143, Lewis Publishers, London, 1992.
- Yee, S.K., Numerical solution of initial boundary value problems involving Maxwell's equations in isotropic media, *IEEE Trans. Antennas Propag.*, 14, 302-307, 1966.
- Yin, Y., S. Wurzler, Z. Levin, and T.G. Reisin, Interaction of mineral dust particles and clouds: Effects on precipitation and cloud optical properties, *Journal of Geophysical Research*, 107 (D23), 4724, doi:10.1029/2001JD001544, 2002.